Über die massenspektrometrische Charakterisierung einiger organischer Phosphorverbindungen und die Ermittlung ausgewählter Ionenstrukturen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Sabine Kühlborn
aus Berlin

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Über die massenspektrometrische Charakterisierung einiger organischer Phosphorverbindungen und die Ermittlung ausgewählter Ionenstrukturen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Sabine Kühlborn
aus Berlin

Düsseldorf 1987

Referent:	Prof. Dr. W. Kuchen
Korreferent:	Prof. Dr. H.-D. Martin
Tag der mündlichen Prüfung:	9. Juli 1987

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Ihm und in besonderem Maße

Herrn Dr. H. Keck

danke ich sehr für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die großzügige Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0024

Inhaltsverzeichnis

I **Einleitung und Problemstellung** 1

II **Grundlagen der Ionenbildung und Fragmentierung** 6

1 Ionisierungs- und Fragmentierungsprozesse unter Elektronenstoß-(EI)-Bedingungen 6

2 Metastabile Ionen 10

3 Stoßinduzierte Fragmentierungsprozesse 13

4 Reionisation von durch Ladungswechsel gebildeten Neutralteilchen 16

III **Apparative und meßtechnische Grundlagen** 18

1 Aufbau des verwendeten Massenspektrometers 18

2 Meßmethoden zur Ermittlung der Zerfälle metastabiler Ionen 24

2.1 im ersten feldfreien Raum 24

2.2 im zweiten feldfreien Raum 26

3 Stoßaktivierungsmassenspektrometrie 29

4 Neutralisations-Reionisations-massenspektrometrie 30

IV **EI-Massenspektren ausgewählter Verbindungsklassen und Diskussion** 31

1 Trialkylphosphansulfide $R_3P(S)$ 1 (R= Alkyl) 31

1.1 Untersuchungen zur Konstitution ausgewählter Ionen der Trialkylphosphansulfide 39

1.1.1 Thio-Thiol-Tautomere der Zusammensetzung $[R_2HPS]^{+\cdot}$ 39

1.1.2 Unkonventionelle Strukturen von Radikalkationen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ 51

2 Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester $(MeO)_3P(S)$ **4** und Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester $(MeO)_2HP(S)$ **5** 61

2.1 Die Konstitution der Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ 66

3 Trialkylphosphanoxide $R_3P(O)$ **6** und Trialkylphosphane R_3P **7** (R= Alkyl) 74

3.1 Zur Konstitution einiger, in den EI-Massenspektren von R_3P **7** und $R_3P(O)$ **6**, beobachteter Ionen 85

3.1.1 Trialkylphosphane **7** 85

3.1.2 Trialkylphosphanoxide **6** 95

4 Vergleichende Betrachtung der Fragmentierung von Verbindungen $R_3P(X)$ (X= O, S, freies Elektronenpaar) 106

5 Diethylthio- und Diethyldithiophosphinsäurealkylester $Et_2P(X)YR$ (X,Y= O,S; R= Alkyl) 110

5.1 Diethyldithiophosphinsäurealkylester $Et_2P(S)SR$ **8** 111

5.2 Diethylthiophosphinsäure-(O)-alkylester $Et_2P(S)OR$ **9** 117

5.3 Diethylthiophosphinsäure-(S)-alkylester $Et_2P(O)SR$ **10** 126

5.4 Vergleichende Betrachtung zur Fragmentierung der Ester $Et_2P(X)YR$ (X,Y= O,S; R= Alkyl)) 131

V **Experimenteller Teil** 136

1 Zur Massenspektrometrie 136

1.1 Massenspektrometrische Meßtechnik 136

1.2 Spektrenauswertung 139

2 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 141

2.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen 141

2.2 Darstellung der Verbindungen 142

VI **Zusammenfassung** 148

VII **Literaturverzeichnis** 152

VIII **Spektrenanhang** 164

1 EI-Massenspektren 164

2 Massenfeinbestimmungen 172

3 Verzeichnis der Verbindungen 176

4 Verwendete Abkürzungen 178

I Einleitung und Problemstellung

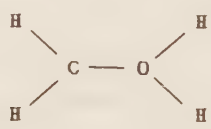
Die Massenspektrometrie besitzt nicht nur im Bereich der chemischen Analytik große Bedeutung, sondern erweist sich in zunehmendem Maße auch als eine vorzügliche Methode zur Untersuchung der Chemie von Ionen in der Gasphase, die sowohl die Fragmentierungscharakteristik der Ionen als auch die Thermochemie ionischer Reaktionen umfaßt. In diesem Zusammenhang ist die Aufklärung von Ionenstrukturen* wichtig, da nur mit ihrer Kenntnis genaue Zerfallsmechanismen aufgestellt und Bindungsenthalpien der Ionen bestimmt werden können.

Anfänglich übertrug man die Konstitution neutraler Verbindungen auch auf ihre Ionen in der Gasphase. Diese Analogieschlüsse erwiesen sich jedoch als nicht zulässig, weil sich herausstellte, daß die Strukturen der Ionen nicht zwangsläufig mit denen ihrer koresspondierenden neutralen Verbindungen übereinstimmen müssen. So sind z.B. Enol-Radikalkationen stabiler als ihre Keto-Tautomeren und von diesen durch hohe Isomerisierungsbarrieren getrennt[1-3]. Es konnten aber auch "unkonventionelle" Strukturen, für die es im neutralen Zustand keine entsprechenden Analoga gibt, nachgewiesen werden: z. B.

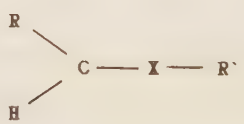
* Struktur im Sinne von Konstitution.

UNIV. LEIDEN KBL.

existiert für die Ionen der Zusammensetzung $[CH_4O]^{+\cdot}$ neben dem Methanolradikalion in der Gasphase ein stabiles Isomer, das als ionisiertes Ylid oder als Ion-Dipolkomplex aufgefaßt werden kann[4-7]



Weitere Radikalion-Dipolkomplexe der allgemeinen Formel



(R,R`= H, Alkyl; X= F, Cl, Br, SH oder NH_2)

konnten charakterisiert werden[8,9]. Diese Ionen mit "unkonventionellen" Strukturen sind häufig thermodynamisch stabiler als die "konventionellen" und zumeist sogar beständig gegen Interkonversion[8,9].

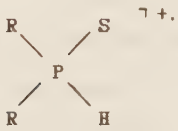
Auf dem Gebiet der Organophosphorverbindungen liegen bisher nur relativ wenige detaillierte Untersuchungen über massenspektrometrische Fragmentierungsmechanismen und zur Struktur

von Ionen in der Gasphase vor. Sie erschienen uns insbesondere im Falle von chalkogenhaltigen Organophosphorverbindungen von großer Relevanz, da diese Stoffe u.a. als Pestizide, flammhemmende Substanzen und Öladditive eine weitreichende industrielle Bedeutung erlangt haben[10-12] und für sie somit ein erheblicher Bedarf an effizienter Analytik besteht.

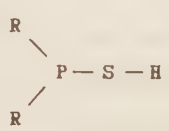
Unter diesem Aspekt sollte daher im Rahmen dieser Arbeit an einfachen Modellsubstanzen der Einfluß von phosphorgebundenem Chalkogen, nämlich Schwefel- oder Sauerstoff, auf deren massenspektrometrisches Zerfallsverhalten untersucht werden. Hierfür erschienen uns die Trialkylphosphansulfide $R_3P(S)$ und die Trialkylphosphanoxide $R_3P(O)$ (R= Alkyl) besonders geeignet, da sie als einfache Verbindungen ein übersichtliches Fragmentierungsmuster erwarten ließen. Ein Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Trialkylphosphane R_3P[13-19] eröffnete dann zusätzlich die Möglichkeit, den Einfluß eines freien Elektronenpaares am Phosphor auf den Zerfall zu ermitteln.

Es ist bekannt, daß Kationen von Alkylthiophosphorverbindungen, die über eine P(S)-Gruppierung verfügen, zu Umlagerungsreaktionen unter Wasserstoffwanderung[20,21] neigen. So fanden wir in den Spektren der Trialkylphosphansulfide die Ionen $[R_2HPS]^{+\cdot}$, die durch eine solche Fragmentierung unter

H-Wanderung entstehen. Bezuglich der Struktur dieser Fragmente erhebt sich die Frage, ob der Wasserstoff bevorzugt an den Phosphor oder an den Schwefel gewandert ist. Besitzen die Ionen also Struktur **a** mit tetrakoordiniertem Phosphor und PH-Bindung oder die "unkonventionelle" Struktur **b** mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Bindung? Unkonventionell deshalb, weil für die neutralen Moleküle Struktur **a** und **nicht b** gefunden wurde.



a



b

Die gleiche Fragestellung ergibt sich auch für die Radikalkationen $[RH_2PS]^{+\cdot}$, die ebenfalls in den Spektren der Trialkylphosphansulfide intensiv auftreten, und die ebenso durch tautomere Strukturen beschrieben werden können.

Des weiteren wäre zu klären, wie sich unter analogen Bedingungen Alkoxyphosphansulfide $(RO)_3P(S)$ oder die entsprechenden Trialkylphosphan**oxide** $R_3P(O)$ verhalten, und ob es zuverlässige massenspektrometrische Unterscheidungskriterien für die technisch relevanten Phosphinsäureester $Et_2P(X)YR$

(R= Alkyl; X;Y = O, S) gibt, die bei unterschiedlichem Chalkogen als Isomere **9** bzw. **10** vorliegen können:

$Et_2P(S)SR$	$Et_2P(S)OR$	$Et_2P(O)SR$	$Et_2P(O)OR$
8	**9**	**10**	**11**

Über einige Ester des Typs **11** existieren bereits Untersuchungen[22], so daß im Rahmen dieser Arbeit nur die Massenspektren der S-haltigen Ester **8** - **10** betrachtet werden.

Über die Ergebnisse solcher Untersuchungen, die im wesentlichen auf Elektronenstoßionisations-(EI)-Massenspektren, auf der Bestimmung unimolekularer Zerfälle metastabiler Ionen[23] sowie auf Stoßaktivierungs-(CA)-massenspektren[2,23-26] basieren, wird im folgenden berichtet.

II Grundlagen der Ionenbildung und Fragmentierung

1 Ionisierungs- und Fragmentierungsprozesse unter Elektronenstoß-(EI)-Bedingungen

Der Verlust eines Elektrons aus einem Atom oder Molekül m_1 durch Elektronenstoß führt zur Bildung eines Ions $m_1^{+\cdot}$ gemäß

$$m_1 + e^- \longrightarrow m_1^{+\cdot} + 2e^- \qquad \text{Gl. 1}$$

Wird das Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital dieses Moleküls entfernt, so bezeichnet man die hierfür nötige Mindestenergie als erste Ionisierungsenergie "I"[27]. Führt man dem Molekül m_1 einen größeren Energiebetrag als I zu, so ist ein Zerfall in Fragmentionen möglich. Die zur Bildung eines solchen Fragments erforderliche Mindestenergie ist seine Auftrittsenergie "A"[27].

Aus den gemessenen Ionisierungs- und Auftrittsenergien konnen die Bildungsenthalpien von Ionen berechnet werden (vgl. Abb. 1). Für die Reaktion

$$m_1^{+\cdot} \longrightarrow m_2^{+} + m_3^{\cdot} \qquad \text{Gl. 2}$$

ergibt sich die Bildungsenthalpie für das Molekül- bzw. für das Fragmention gemäß Gl. 3 oder Gl. 4:

$$\Delta H_f(m_1^{+\cdot}) = I + \Delta H_f(m_1) \qquad \text{Gl. 3}$$

$$\Delta H_f(m_2^{+}) = A + \Delta H_f(m_1) - \Delta H_f(m_3^{\cdot}) - \epsilon \qquad \text{Gl. 4}$$

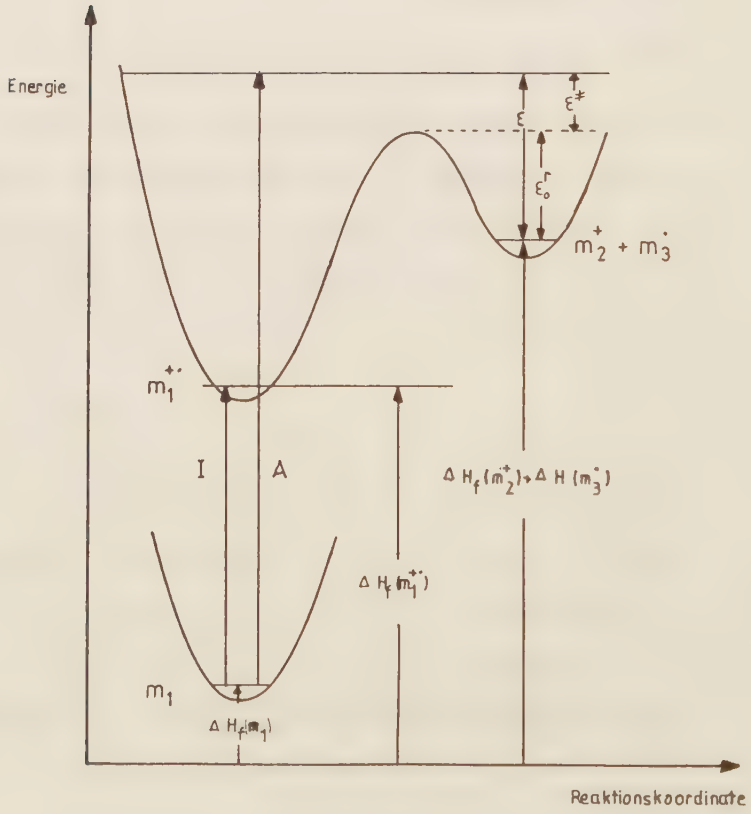
ϵ = Überschußenergie

Die Schwierigkeit bei derartigen Berechnungen besteht darin, daß die Überschußenergie ϵ, die sich aus der Aktivierungsenergie für die Rückreaktion ϵ_0^r und der Energie oberhalb der Zerfallsbarriere $\epsilon^{\#}$ zusammensetzt (vgl. Abb. 1), nicht bekannt ist. In Abb. 1 wird berücksichtigt, daß bei der massenspektrometrischen Bestimmung von Auftrittsenergien stets zu hohe Werte gefunden werden. Ursache hierfür ist der "kinetische Shift", ein zusätzlich erforderlicher Energiebetrag um die Fragmentierung innerhalb der Zeitskala des Experiments sicherzustellen.

Durch Vergleiche mit Referenzionen sind über die Bildungsenthalpien Rückschlüsse auf Ionenstrukturen möglich. Gleiche Bildungsenthalpien auf unterschiedlichen Wegen gebildeter Fragmentionen deuten auf gleiche Strukturen hin. Allerdings sind Strukturaussagen allein aus diesen Daten schwierig (s.o), aber im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen können sie zur weiteren Erhärtung vorgeschlagener Strukturen herangezogen werden.

Abb. 1 Schematisches Energiediagramm für die Ionisierung und Fragmentierung von m_1^+ (vgl. Text):

$$m_1 \longrightarrow m_1^{+\cdot} \longrightarrow m_2^+ + m_3^\cdot$$



Der Ionisierungsprozeß durch Elektronenstoß verläuft nach dem Franck-Condon Prinzip, d.h. er erfolgt schnell (innerhalb von 10^{-16} s) verglichen mit der Schwingungsperiode von Molekülschwingungen (10^{-12} bis 10^{-14} s). Da die Ionisierungsenergien für Moleküle im allgemeinen bei ca. 10 eV liegen, bilden sich - bei einer Energie der stoßenden Elektronen von üblicherweise 70 eV (s. Kap. III.1) - Molekülionen mit großer Überschußenergie. Die Folge davon ist ein Zerfall in Fragmentionen, die ihrerseits weiter zerfallen können. Aus einem Molekülion entsteht demnach durch konkurrierende und konsekutive Zerfallsreaktionen eine Vielzahl von Folgeionen.

Die Bildung und Intensität solcher Fragmente kann mit der "Quasi-Gleichgewichtstheorie" (QET)[28] beschrieben werden. Diese geht davon aus, daß nach der Ionisierung kein sofortiger Zerfall erfolgt, sondern die Ionen eine gewisse Lebensdauer besitzen, innerhalb der sich die überschüssige Energie gleichmäßig auf die verschiedenen Terme der Rotation und der Schwingung verteilt. Zwischen diesen Anregungszuständen herrscht ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht. Zur Fragmentbildung kommt es, wenn sich in einer Bindung der zu ihrer Spaltung nötige Energiebetrag angereichert hat.

2 Metastabile Ionen

In der Quelle gebildete Ionen, deren Lebensdauer größer als 10^{-5} s ist, sog. **"stabile Ionen"**, erreichen den Detektor, ohne vorher zu zerfallen. Als **"instabile Ionen"** bezeichnet man solche, die soviel überschüssige Energie enthalten, daß ihr Zerfall bereits in der Quelle eintritt. Ihre Lebensdauer liegt in der Größenordnung von 10^{-6} s. Außerdem gibt es noch **"metastabile Ionen"**, die - je nach mittlerer Lebensdauer - während der gesamten Zeit zwischen Bildung und Registrierung fragmentieren. Erfolgt dieser Zerfall innerhalb des elektrischen oder magnetischen Feldes, so wird die Flugbahn der Folgeprodukte, ihrem unterschiedlichen Entstehungsort entsprechend, innerhalb der Felder verschieden stark beeinflußt, so daß sich diese Ionen nicht fokussieren lassen und deshalb den Detektor nicht erreichen. Sie ergeben daher auch keine Signale. Zerfallen die Primärionen m_1^+ aber in einem der feldfreien Räume eines Massenspektrometers (s. Kap. III.1), so werden alle Folgeprodukte m_2^+ von dem nachfolgenden Feld gleichartig beeinflußt und können in einfach fokussierenden Geräten bei einer Masse m^*

$$m^* = m_2^2/m_1 \qquad \text{Gl. 5}$$

im Massenspektrum registriert werden. Diese Signale für m^*

sind im Gegensatz zu "echten" Fragmentionen-Signalen meist breit (vgl. S. 12). Bei dem im Rahmen dieser Arbeit benutzten doppelfokussierenden Gerät mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (s. Kap. III.1) können allerdings derartige Zerfälle metastabiler Ionen im Massenspektrum nicht beobachtet werden, weil die Folgeionen durch das dem Magnetfeld nachgeschaltete elektrische Feld ausgefiltert werden. Es gibt jedoch meßtechnische Möglichkeiten (s. Kap. III.2) solche Folgeionen dennoch zu registrieren, in sogenannten "metastable ion spectra" (MI-Spektren).

Die Bedeutung der Beobachtung von Zerfällen metastabiler Ionen liegt darin, daß direkte Beziehungen zwischen zerfallenden und gebildeten Ionen aufgezeigt und somit eindeutige Aussagen zur Fragmentgenese gemacht werden können. Das Fehlen metastabiler Peaks besagt aber nicht, daß ein bestimmter Zerfallsprozeß nicht stattfindet, denn nur für diejenigen mit niedriger Aktivierungsenergie sind Signale zu beobachten.

Die bereits erwähnten MI-Spektren werden zur Ionenstrukturaufklärung herangezogen. Man geht davon aus, daß Ionen die gleiche Struktur besitzen, wenn ihre MI-Spektren gleiche Fragmente und Fragmentintensitäten aufweisen. Damit ist aber nicht gesagt, daß aus Unterschieden in den Fragmentintensitäten nun unbedingt auf das Vorliegen unterschiedlicher

Ionenstrukturen zu schließen ist, besonders dann nicht, wenn nur sehr geringe Intensitätsunterschiede beobachtet werden. Dies kann auch auf eine unterschiedliche Energie gleichstrukturierter Ionen zurückzuführen sein[25].

Beim Zerfall metastabiler Ionen treten Übergangszustände mit relativ geringer Überschußenergie auf. Diese Energie kann teilweise als **kinetische Energie** T der Produkte freigesetzt werden (in der englischsprachigen Literatur "kinetic energy release") und führt dann zu einer Verbreiterung der beobachteten Signale[23,25,29]. Die freigesetzte Energie T ist normalerweise klein (~ 0,02 eV), es sei denn, die Rückreaktion erfordere eine große Aktivierungsenergie (vgl. ϵ_0^r in Abb. 1, S.8) Dann ist es möglich, daß T-Werte von 2 eV und mehr erreicht werden. Für kleine T-Werte erhält man schmale gaußförmige Signale, während sie bei großen ein Plateau (flat-topped) oder apparatebedingt eine zentrale Einbuchtung aufweisen ("dish-topped peak")[29,30]. Somit lassen sich auch aus der Peakbreite Aussagen zur Ionenstruktur machen, denn die freigesetzte kinetische Energie T besitzt für einen Zerfall $m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + m_3$ einen bestimmten Wert, der über die aus den Peakbreiten in halber Höhe berechneten $T_{0.5}$-Werte (vgl. Kap. III.2.2) zur Charakterisierung der Struktur von m_1^+ benutzt werden kann[25,26,31]. Für gleichstrukturierte Vorläuferionen sind die $T_{0.5}$-Werte identisch.

3 Stoßinduzierte Fragmentierungsprozesse

Treffen Ionen mit hoher Translationsenergie unelastisch mit neutralen Atomen oder Molekülen wie He, N_2, Luft etc. zusammen, so kann ein Teil dieser Energie in Anregungsenergie umgewandelt werden, die zum Zerfall der Ionen führt. Solche sogenannten "stoßaktivierten" Zerfälle lassen sich als dissoziative Ionen-Molekülreaktionen formulieren:

GL. 6

Die hierbei erhaltenen Spektren werden als Stoßaktivierungs- oder CA- bzw. CID-Spektren[2,23-26] (CA = collisional activation; CID = collision induced dissociation) von m_1^+ bezeichnet. Untersucht man auf diese Weise nun Fragment- statt Molekülionen, so erhält man das Massenspektrum der ansonsten stabilen Fragmente.

Die Stoßzeit ist im Vergleich zur Zeitdauer einer Molekülschwingung klein, so daß der Anregungsprozeß nach dem Franck-Condon Prinzip verläuft. Es handelt sich um einen vertikalen Anregungsprozeß, wobei angenommen wird, daß die durch Stoß elektronisch angeregten Ionen über strahlungslose Übergänge zu einem schwingungsangeregten Grundzustand

zurückkehren. Die Enèrgie verteilt sich vor dem Zerfall in ähnlicher Weise über das gesamte Ion wie beim Elektronenstoß. Somit können stoßaktivierte Zerfälle ebenfalls mit der Quasi-Gleichgewichtstheorie beschrieben werden. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß CA- und EI-Spektrum eines Molekülions i. allg. die gleichen Fragmente zeigen. Die Verteilung der Anregungsenergie in einem Molekülion nach Stoßaktivierung muß aber nicht zwangsläufig die gleiche sein wie nach Elektronenstoß, denn sie hängt von der kinetischen Energie der Elektronen bzw. der Ionen ab. Da jedoch bei Elektronenenergien von 70 eV und einer Beschleunigungsspannung von 8 kV (vgl. Kap. III.1), die EI-Spektren weitgehend den CA-Spektren gleichen, ist unter diesen Bedingungen in beiden Fällen eine annähernd gleiche Verteilung der Anregungsenergie anzunehmen. Diese Ähnlichkeit zwischen den Spektren ist nicht nur eine Folge der gleichen Energieverteilung, sondern auch durch vergleichbare Zerfallszeiten bedingt, die in beiden Fällen $\sim 10^{-6}$ s betragen.

McLafferty et al.[32,33] erkannten als erste die Verwendungsmöglichkeit von CA-Spektren zur Ionenstrukturaufklärung. Nach der Quasi-Gleichgewichtstheorie hängt das Intensitätsverhältnis massenspektrometrischer Fragmente sowohl von der Energieverteilung im Primärion als auch von den

Zerfallskonstanten ab. Sie sind für ein gegebenes Ion wiederum eine eindeutige Funktion der Schwingungs- und Rotationsfrequenzen sowie der Aktivierungsenergien für die Folgezerfälle. Ionen gleicher elementarer Zusammensetzung, aber verschiedener Struktur, sollten sich zumindest teilweise darin unterscheiden und damit, bei gleicher Energieverteilung, ebenfalls im Intensitätsverhältnis ihrer Folgezerfälle. Die Zusammensetzung und die relativen Intensitäten der Fragmente in einem CA-Spektrum sind von der inneren Energie vor dem Stoßprozess unabhängig und spiegeln direkt die Struktur des Mutterions wieder. Übereinstimmung der CA-Spektren von Ionen gleicher Elementarzusammensetzung in Fragmenten und deren Intensitätsverhältnissen läßt auf Strukturidentität schließen. Die Prozesse mit niedrigster Aktivierungsenergie (erkennbar an intensiven Signalen in den MI-Spektren) werden allerdings von der Normierung ausgenommen, da sie Anteile unimolekularer Zerfälle enthalten und manchmal von der Energieverteilung vor dem Stoß abhängig sind. Ergibt sich in den CA-Spektren eine Abhängigkeit der Fragmentintensitäten von der inneren Energie der Ionen, so deutet dies auf eine Mischung nicht interkonvertierender Strukturen hin, die mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien aus dem Vorläuferion gebildet werden.

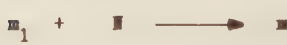
Die Stoßaktivierungsmassenspektrometrie ist eine Methode mit deren Hilfe aus der Zusammensetzung der gebildeten Fragmentionen und deren Intensitäten, häufig auch durch Verwendung geeigneter Referenzionen, Ionenstrukturen aufgeklärt werden konnen[24].

4 Reionisation von durch Ladungswechsel gebildeten Neutralteilchen

Laramèe et al.[34] stellten fest, daß bei CA-Experimenten mit hohen Gasdrucken in der Stoßkammer durch Ladungswechsel zwischen Ionen und Stoßgas Neutralisationsreaktionen stattfinden können:

Gl. 7

Danis et al.[35] erhielten durch eine Kollision der Ionen mit den Atomen eines Metalldampfes ebenfalls die entsprechenden Neutralteilchen, diese wurden anschließend durch Stoßaktivierung reionisiert:



Gl. 8

Die hierbei erhaltenen Spektren werden als Neutralisations-Reionisationsmassenspektren (NRMS)[35,36,37] bezeichnet. Durch Kollision der Ionen ausgewählter Masse mit Xenon statt Metalldampf entstehen die zugehörigen Neutralteilchen in guter Ausbeute mit weit geringerem experimentellen Aufwand[38,39].

Mit Hilfe dieser noch recht jungen Methode sind z. B. Aussagen über die Stabilität von Neutralteilchen möglich, die aus bestimmten Ionen gebildet werden. Ist das Neutralteilchen innerhalb der Zeitspanne des Experiments stabil, so muß das Spektrum der reionisierten Spezies dem CA-Spektrum des ursprünglichen Ions entsprechen. Die Spektren unterscheiden sich dagegen, wenn die neutralisierte Spezies instabil ist und zerfällt oder wenn Umlagerungsreaktionen stattfinden. Mit Hilfe dieser Meßmethode gelang es u.a. Ethinol $HC \equiv COH$ und Ethinylamin $HC \equiv CNH_2$, die ab-initio Rechnungen zufolge zumindest in der Gasphase beständig sein sollten, bisher aber nicht erzeugt werden konnten, innerhalb der Zeitskala des Neutralisations-Reionisationsexperiments als stabile neutrale Spezies herzustellen und nachzuweisen[40-42].

III Apparative und meßtechnische Grundlagen

1 Aufbau des verwendeten Massenspektrometers[23,43-45]

Abb. 2 zeigt den schematischen Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit benutzten doppelfokussierenden Massenspektrometers 311A der Firma Varian MAT, Bremen. Im Gegensatz zu einfach fokussierenden Geräten in denen nur eine Richtungsfokussierung erfolgt, wird hier die Auflösung (s.S. 22) durch zusätzliche Energiefokussierung erhöht. Beim Austritt der Ionen aus der Ionenquelle kommt es zu einer Richtungsdispersion, die durch das magnetische Sektorfeld kompensiert werden kann. Die unterschiedliche kinetische Energie der Ionen gleicher Masse bewirkt eine Verbreiterung des Ionenstrahles durch unterschiedliche Ablenkung im Magnetfeld (Energiedispersion). Sie kann durch ein elektrisches Sektorfeld ausgeglichen werden. Eine bei den heutigen Geräten weitverbreitete Anordnung dieser beiden Sektoren ist die "Nier-Johnson Geometrie". Hier sind beide Felder 90° Sektoren, und die Ionen passieren zunächst das elektrische und anschließend das magnetische Feld. Eine umgekehrte Feldanordnung, wie sie auch das verwendete Gerät besitzt, bezeichnet man als "inverse Nier-Johnson Geometrie". Sie hat den Vorteil, daß mit dem Magneten Ionen bestimmter Masse selektiert werden können, deren durch Zerfall

entstehende Folgeionen ihrer Herkunft nach eindeutig zu charakterieren sind (vgl. Kap. III.2.2).

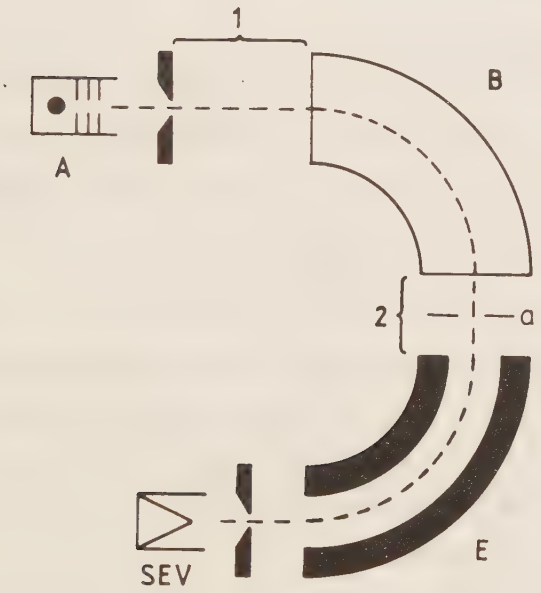


Abb. 2 Schematischer Aufbau des benutzten Gerätes Varian MAT 311A;
A = Ionenquelle, B = magnetisches Feld, E = elektrisches Feld, SEV = Detektor, a = Zwischenbildblende, 1 = erster feldfreier Raum, 2 = zweiter feldfreier Raum.

Das Massenspektrometer arbeitet unter Hochvakuumbedingungen bei einem Druck $< 10^{-6}$ mb. Die Proben können mittels verschiedener Einlaßsysteme, z. B. über einen Direkteinlaß oder mit Hilfe eines Gaschromatographen, in den Ionenquellenraum eingeführt werden.

Die Ionisierung der Substanz erfolgt in der **Ionenquelle**. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronenstoßionisation angewendet, bei der - senkrecht zum Dampfstrom der Probe - ein Elektronenstrahl von einer Wolfram-Glühkathode zu einer Anode beschleunigt wird. Die Energie der emittierten Elektronen läßt sich variieren, in der Regel beträgt sie jedoch 70 eV. In diesem Falle erhält man hohe Ionenausbeuten und eine gute Reproduzierbarkeit der Spektren, weil die Ionenausbeutekurve für organische Moleküle bei Ionisierungsenergien zwischen 50 und 100 eV ein Maximum durchläuft und in diesem Bereich so flach ist, daß geringe Schwankungen der Elektronenenergie kaum Einfluß auf die Ausbeute haben.

Durch eine an die Quelle angelegte Spannung (Beschleunigungsspannung U_B = 3kV) werden alle entstandenen Ionen beschleunigt. Ihre kinetische Energie ergibt sich zu:

$$zU_B = \frac{1}{2} mv^2 \qquad \text{Gl. 9}$$

z = Ionenladung (= ne)
e = Elememtarladung
n = Anzahl der Elementarladungen
m = Ionenmasse
v = Ionengeschwindigkeit
U_B = Beschleunigungsspannung

Zuerst passieren die in der Quelle gebildeten Ionen den **magnetischen Sektor**, d.h. das magnetische Feld B eines Elektromagneten. Sie durchlaufen es auf einer Kreisbahn, deren Radius r durch Gl. 10 gegeben ist:

$$r = \frac{mv^2}{neBv} \qquad \text{Gl. 10}$$

Kombination der Gleichungen 9 und 10 ergibt:

$$\frac{m}{ne} = \frac{B^2 r^2}{2U_B} \qquad \text{Gl. 11}$$

Durch Variieren des Magnetfeldes können die Ionen - bei konstantem r und U_B - entsprechend ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt werden. Die Registrierung hinter dem Magneten ergibt ein einfach fokussiertes Spektrum.

Der **elektrische Sektor** besteht aus zwei Kondensatorplatten, die ein Segment eines Kreises darstellen. In der Mitte des Kondensators, längs eines Kreises mit dem Radius R, herrscht

die Feldstärke E. Das elektrische Feld wird durch Anlegen einer Spannung U an die Platten erzeugt und ist dieser proportional. Ein Ion, das in diesen Kondensator gelangt, wird nur dann längs des Kreisbogens mit dem Radius R fliegen, wenn sich die elektrische Kraft und die Zentrifugalkraft das Gleichgewicht halten. Dann gilt:

$$R = \frac{mv^2}{neE} = \frac{2U_B}{E} \qquad \text{Gl. 12}$$

Registrierung hinter dem elektrischen Sektorfeld ergibt das doppelt fokussierte Spektrum einer Probe.

Die heute kommerziell erhältlichen doppelfokussierenden Geräte können ein Auflösungsvermögen A bis ca. 150000 erreichen. Es ist definiert durch den Quotienten:

$$A = \frac{m}{\Delta m} \qquad \Delta m = \text{Massenunterschied von zwei Ionen, die getrennt abgebildet werden.}$$

Zwei benachbarte Signale gelten nach der sog. "10% Tal Definition"[46] als aufgelöst, wenn sie um nicht mehr als 10% überlappen. Ein hohes Auflösungsvermögen des Gerätes wird u.a. erforderlich, wenn Dubletts von Ionen gleicher Nominalmasse, aber unterschiedlicher exakter Masse (z.B. 2H und D m/z 2),

getrennt werden sollen. Durch Massenfeinbestimmungen, die unter Hochauflösungsbedingungen durchgeführt werden, läßt sich die Elementarzusammensetzung von Fragmenten ermitteln. Hierfür benutzt man die "Peak-matching" Methode. Auf ein nachleuchtendes Oscilloscop wird ein Signal m_1 bekannter exakter Masse einer Referenzsubstanz (häufig Perfluorkerosin PFK) gebracht. Durch Anlegen einer elektrischen Zusatzspannung - Veränderung der Beschleunigungsspannung U_{B1} zu U_{B2} - kann nun das Signal bekannter Nominalmasse jedoch unbekannter exakter Masse m_2 über das Signal von m_1 projeziert werden. Diese Zusatzspannung wird genau bestimmt, und die exakte Masse m_2 ergibt sich zu:

$$m_2 = \frac{m_1 U_{B1}}{U_{B2}} \qquad \text{Gl. 13}$$

Mit diesem Verfahren läßt sich die gesuchte Masse, je nach Intensität des Referenzpeaks, bis auf ca. 0.5 mu genau bestimmen.

Als **Detektor** dient ein Sekundär-Ionenvervielfacher (SEV). Die ankommenden Ionen treffen auf eine Konversionsdynode und schlagen Elektronen heraus, die wiederum aus weiteren Dynoden mehrere Sekundärelektronen herauslösen, so daß der am Auffänger ankommende Elektronenstrom sehr viel größer ist als der

ursprüngliche Ionenstrom. Der Verstärkungsfaktor ist durch Veränderung der SEV-Spannung kontinuierlich zwischen etwa 10^5 und 10^7 einstellbar.

2 Meßmethoden zur Ermittlung der Zerfälle metastabiler Ionen

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt.

2.1 Meßmethoden im ersten feldfreien Raum

Findet im ersten feldfreien Raum, d.h. zwischen Ionenquelle und magnetischem Sektorfeld (diese Zerfallsstrecke hat bei dem verwendeten Gerät eine Länge von 250 mm), ein unimolekularer Zerfall eines Ions $m_1^{+\cdot}$ statt,

$$m_1^{+\cdot} \longrightarrow m_2^{+} + m_3^{\cdot} \qquad \text{Gl. 2}$$

so werden die Folgeprodukte m_2^+, die praktisch die Geschwindigkeit v_1 des Vorläuferions beibehalten haben, vom Magneten nur dann übertragen, wenn folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\frac{m_2 v_1^2}{r} = B_2 e v_1 \qquad \text{Gl. 14}$$

Für $m_1^{+\cdot}$ gilt:

$$\frac{m_1 v_1^2}{r} = B_1 e v_1 \qquad \text{Gl. 14a}$$

Durch Kombination von Gl. 14 und Gl. 14a ergibt sich:

$$B_2 = \frac{m_2}{m_1} B_1 \qquad \text{Gl. 15}$$

Den elektrostatischen Analysator passieren die Folgeprodukte nur, wenn gilt:

$$\frac{m_2 v_1^2}{R} = E_2 e \qquad \text{Gl. 16}$$

Für $m_1^{+\cdot}$ folgt nach Gl. 12:

$$\frac{m_1 v_1^2}{R} = E_1 e \qquad \text{Gl. 16a}$$

Durch Kombination der Gleichungen 16 und 16a erhalt man:

$$E_2 = \frac{m_2}{m_1} E_1 \qquad \text{Gl. 17}$$

Werden die elektrische Feldstärke E und die Magnetfeldstärke B so verringert, daß ihr Verhältnis B/E konstant bleibt, können, wie die Gleichungen 15 und 17 zeigen, zu einem Mutterion alle Tochterionen, die im ersten feldfreien Bereich entstehen, nachgewiesen werden ("**Linked Scan**", sog. **B/E-Spektrum**)[47-50]. Die Signale dieser Messungen sind schmal, da die Doppelfokussierung wirksam wird, so daß die freigesetzte kinetische Energie nicht bestimmt werden kann (vgl. DADI-Spektren Kap. III.2.2).

2.2 Meßmethoden im zweiten feldfreien Raum

Die kinetische Energie des Mutterions m_1^+ wird beim Zerfall auf die Folgeprodukte (Tochterion m_2^+ und Neutralteilchen m_3) verteilt. Die kinetische Energie von m_1^+ vor dem Zerfall ist eU_B, die kinetische Energie des Tochterions ergibt sich zu:

$$\frac{1}{2}m_2v_1^2 = \frac{m_2}{m_1}eU_B \qquad \text{Gl. 18}$$

Um Zerfälle im zweiten feldfreien Raum, also zwischen Magneten und elektrischem Sektor, zu registrieren (Zerfallsstrecke 200 mm), muß die Spannung an den Kondensatorplatten herabgesetzt werden, da das Tochterion zwar die Geschwindigkeit des

Vorläuferions praktisch beibehalten hat, seine kinetische Energie jedoch durch die kleinere Masse geringer geworden ist. Gl. 12 zeigt, daß das Verhältnis der kinetischen Energie zur Ladung der übertragenen Ionen der elektrischen Feldstärke und damit auch der an den Platten anliegenden Spannung U direkt proportional ist. Damit die Tochterionen m_2^+ das elektrische Sektorfeld passieren können, muß die Spannung auf $m_2/m_1 \cdot U$ reduziert werden. Die Masse der Tochterionen errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$U_2 = \frac{m_2 U_1}{m_1} \qquad \text{Gl. 19}$$

U_1 = Spannung bei der das Mutterion registriert wird
U_2 = Spannung bei der das Tochterion registriert wird

Bei einer bestimmten Einstellung B_0 des magnetischen Analysators gelangen nur Ionen einer Masse in den zweiten feldfreien Bereich. Durch Variation der Ablenkspannung des elektrischen Feldes können dann nacheinander alle Tochterionen, die daraus entstehen, erfaßt werden. Das so erhaltene Spektrum bezeichnet man als DADI-Spektrum (Direct Analysis of Daughter Ions) oder auch MIKE-Spektrum (Mass Analysed Ion Kinetic Energie Spektrometrie)[51].

Aus der Peakbreite eines mit der DADI-Methode registrierten metastabilen Signals ΔU (gemessen in halber Peakhöhe), läßt sich gemäß Gl. 20 für den Prozeß $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + m_3$ die freigesetzte kinetische Energie $T_{0,5}$ berechnen (vgl. Kap. II.2)[23]:

$$T_{0.5} = \frac{m_1^2 \, U_B \, e}{16 \, m_2 m_3} \left(\frac{\Delta U}{U_1} \right)^2 \qquad \text{Gl. 20}$$

U_B = Beschleunigungsspannung
U_1 = Spannung an den Kondensatorplatten des elektrischen Feldes bei der das Mutterion registriert wird
ΔU = Peakbreite in Volt

Die gemessenen Peakbreiten müssen um die Energiebreite des Hauptstrahls der stabilen Ionen korrigiert werden:

$$\omega_A = (\omega^2 - \omega_0^2)^{1/2} \qquad \text{Gl. 21}$$

ω_A = korrigierte Peakbreite
ω = experimentell bestimmte Peakbreite
ω_0 = Halbwertsbreite des Hauptstrahls

Holmes und Terlouw[31] führten eine empirische Methode zur Analyse gaußformiger metastabiler Signale ein. Dabei wird aufgrund sogenannter "n-Werte" zwischen einfachen und

komplexen Gaußpeaks unterschieden, wobei letztere aus zwei gaußförmigen Komponenten bestehen.

3 Stoßaktivierungsmassenspektrometrie

Zur Aufnahme der Stoßaktivierungsmassenspektren müssen Molekül- oder Fragmentionen mit einem neutralen Stoßgas kollidieren (vgl. Kap. II.3). Hierzu wird dieses Gas über ein Hochvakuumdosierventil in die sog. "Stoßkammer" eingelassen, die sich entweder im ersten oder im zweiten feldfreien Raum befindet. Die stoßinduzierten Zerfälle treten also in denselben Bereichen auf wie die metastabiler Ionen, so daß zu ihrer Registrierung auch die gleichen Methoden Verwendung finden können.

Erfolgt die Stoßaktivierung im ersten feldfreien Raum, so erhält man mit der Linked Scan-Methode zu dem ausgewählten Vorläuferion alle Signale der Folgeionen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, aus der Vielzahl der in der Ionenquelle gebildeten Primär- und Sekundärfragmente, ein zu untersuchendes Ion bestimmter Masse mit Hilfe des Magnetfeldes zu selektieren, anschließend im zweiten feldfreien Bereich mit einem Stoßgas kollidieren zu lassen und - analog zur DADI-Technik -

die gebildeten Fragmente durch Variation der Ablenkspannung des elektrischen Feldes nachzuweisen.

4 Neutralisations-Reionisationsmassenspektrometrie

Bei dieser Methode werden Kationen ausgewählter Masse zunächst durch Ladungswechsel mit Xenon neutralisiert und anschließend die erhaltenen neutralen Spezies durch Stoßaktivierung mit Helium erneut ionisiert (vgl. Kap. II.4). Vor der normalen Stoßgaszelle im zweiten feldfreien Raum wird dafür eine weitere Zelle installiert. Zelle 1 enthält Xenon als Ladungswechselagens. Die gebildeten Neutralteilchen kollidieren in Zelle 2 mit Helium, die hierbei entstehenden positiven Ionen werden anschließend vom elektrischen Sektor nach Massen getrennt und ergeben das Neutralisations-Reionisationsmassenspektrum. Eine zwischen den Zellen positionierte Ablenkelektrode verhindert, daß "nicht neutralisierte" Vorläuferionen in die zweite Zelle gelangen.

IV EI-Massenspektren ausgewählter Verbindungsklassen und Diskussion

1 Trialkylphosphansulfide $R_3P(S)$ 1 (R= Alkyl)

Die Trialkylphosphansulfide sind wohl charakterisierte Substanzen, die sich aus den entsprechenden Trialkylphosphanen R_3P durch Umsetzung mit Schwefel darstellen lassen[52]. Im folgenden werden die EI-Massenspektren der Verbindungen **1a-d**

$R_3P(S)$	R	Me	Et	Pr	Bu
1	1	a	b	c	d

vorgestellt. Hierbei zeigt sich folgendes:
In allen Spektren treten Signale für die Molekülionen auf, deren Intensität aber mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes R abnimmt. **1a** unterscheidet sich in seinem Fragmentierungsverhalten deutlich von den übrigen Verbindungen **1**. $[\mathbf{1a}]^{+\cdot}$ verliert $CH_3^{\cdot}$ unter Bildung von $[(CH_3)_2PS]^{+}$.* Daneben sind aber auch Abspaltungen von $SH^{\cdot}$ und $SCH_3^{\cdot}$ zu beobachten, die zu den Ionen $[(CH_3)_2(CH_2)P]^{+}$ und $[(CH_3)_2P]^{+}$ führen.

* Die Schreibweise der gebildeten Ionen gibt nicht deren Konstitution wieder.

Aufgrund ihres ähnlichen Zerfallsverhaltens sollen die Verbindungen **1b**[53,54] - **1d** gemeinsam diskutiert werden. Aus ihren Molekülionen wird in einem ersten Fragmentierungsschritt das entsprechende Alken (R - H) unter Bildung von $[R_2HPS]^{+\cdot}$ eliminiert. Die konkurrierende Abgabe einer Alkylgruppe R$^{\cdot}$ besitzt dagegen kaum Bedeutung. Die Primärfragmente $[R_2HPS]^{+\cdot}$ zerfallen unter Verlust eines weiteren Alkenmolekuls, wobei die Ionen $[RH_2PS]^{+\cdot}$ entstehen, deren Signal jeweils den Basispeak bildet:

$$[R_3PS]^{+\cdot} \xrightarrow{-(R-H)} [R_2HPS]^{+\cdot} \xrightarrow{-(R-H)} [RH_2PS]^{+\cdot} \quad \text{Gl. 22}$$

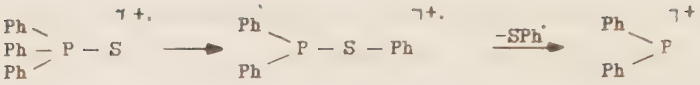
Diese Ionen $[RH_2PS]^{+\cdot}$ geben anschließend sowohl (R - H) als auch R$^{\cdot}$ ab, lediglich im Falle von **1c** und **1d** ist die zusätzliche Abspaltung von H_2S zu beobachten.

Mit Ausnahme von **1a**, in dessen Spektrum "closed-shell" Ionen dominieren, fällt in den Spektren aller anderen Verbindungen der hohe Anteil an Signalen für Radikalkationen auf (≈70% des Totalionenstromes). Über mehrere Fragmentierungsschritte wird jeweils ein Neutralteilchen mit gerader Elektronenzahl abgespalten, so daß der "open-shell" Charakter der Ionen erhalten bleibt.

Es ist bemerkenswert, daß die EI-Massenspektren der Trialkylphosphansulfide **1b**-**1d** nur von den Molekülionen und zwei Fragmentionen bestimmt werden, die sich gemäß Gl. 22 bilden. Selbst $[\mathbf{1c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{1d}]^{+\cdot}$ fragmentieren, ungeachtet der längerkettigen Alkylsubstituenten, nicht **innerhalb** dieser Gruppen, sondern stets unter Abspaltung der gesamten Kohlenstoffketten (vgl. McLafferty-Umlagerung Kap. IV.3, S. 77).

In den EI-Massenspektren von **1b** - **1d** sind nahezu 80% des Totalionenstromes Ionen, die Phosphor **und** Schwefel gemeinsam enthalten. Die in einem Übersichtsartikel zur Massenspektrometrie von Organophosphorverbindungen[55] hinsichtlich aromatischer Phosphansulfide gemachte Aussage, daß diese in einem ersten Fragmentierungsschritt stets Schwefel abspalten und dann wie die entsprechenden Phosphane zerfallen, läßt sich somit nicht auf die **Trialkyl**phosphansulfide übertragen.

In diesem Artikel wurde außerdem die Frage aufgeworfen, ob möglicherweise auch bei Trialkylphosphansulfiden die Alkylgruppen R vom Phosphor zum Schwefel zu wandern vermögen, wie dies beim Triphenylphosphansulfid festgestellt wurde. Im letzteren Falle isomerisiert das Molekülion nämlich via 1,2-Phenylgruppenwanderung, erkennbar an der Abspaltung von $PhS^{\cdot}$[55,56]:

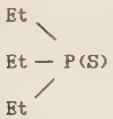


Gl.23

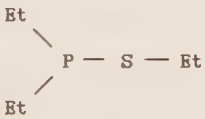
Derartige Wanderungen von Phenyl- aber auch von Methylgruppen waren auch bei den Molekülionen der Thiophosphonsäureanhydride $(RPSO)_3$ und bei Fragmentionen der Dithiophosphonsäureanhydride $(RPS_2)_2$[57] beobachtet worden, ebenso wie analoge Umlagerungen von C_6F_5 und CF_3 bei Verbindungen des Typs C_6F_5RPSX (X= F, Cl, Br; R= Alkyl, Aryl)[58] und $(CF_3)_2P(S)X$ (X = CF_3, Halogen, NR_2, SH)[55,59].

Im Verlaufe dieser Arbeit zeigte sich jedoch, daß den Spektren der Trialkylphosphansulfide **1c** und **1d** keine Hinweise auf eine $SR^{\cdot}$-Abspaltung zu entnehmen sind. Dagegen verliert das Molekülion der methylsubstituierten Verbindung, nämlich $[\mathbf{1a}]^{+\cdot}$, beim Zerfall in geringem Maße 47u, eine Massendifferenz, die $SCH_3^{\cdot}$ entspricht und demnach moglicherweise durch eine Methylgruppenwanderung verursacht werden kann. Dies kann aber auch auf einen zweistufigen Prozeß zurückzuführen sein, da sowohl für den $SCH_3^{\cdot}$-Verlust als auch für die $CH_3^{\cdot}$-Abgabe ein metastabiles Signal sichtbar wird. Methyl- und Phenylverbindungen verhalten sich unter massenspektrometrischen Bedingungen insofern ähnlich, als in beiden Fällen kaum Fragmentierungen

innerhalb der Gruppe auftreten. Parallel zu dieser hier möglicherweise erfolgenden Wanderung der Methylgruppe findet bei $[\mathbf{1a}]^{+\cdot}$ eine Wasserstoffwanderung an den Schwefel statt, die sich aus einem intensiven Signal für $[M - SH]^{+}$ ergibt. Im Spektrum von **1b** findet sich ebenfalls, allerdings mit sehr geringer Intensität, ein Signal für $[M - SEt]^{+}$. Auch hierfür könnte ein zweistufiger Prozeß verantwortlich sein, da neben $SEt^{\cdot}$ auch eine Ethylgruppe abgegeben wird. Um nun eine Isomerisierung des Molekülions durch Ethylgruppenwanderung zweifelsfrei auszuschließen, wurde der zu **1b** isomere Diethylthiophosphinigsäureethylester Et_2PSEt **2a** dargestellt und untersucht:



1b



2a

Verbindung **2a**, die im Gegensatz zu **1b** trikoordinierten Phosphor enthält, kann als stabile Substanz synthetisiert werden, zeigt allerdings bei höheren Temperaturen die Tendenz, sich in **1b** umzulagern[60]. Anhand deutlich verschiedener chemischer Verschiebungen der Signale in den ^{31}P-NMR-Spektren lassen sich beide Isomere aber gut unterscheiden, so daß auf diese Weise

festgestellt wurde, daß nach einstündigem Erwärmen auf 120°C noch keine Isomerisierung **2a** → **1b** erfolgt. Ein Vergleich der EI-Massenspektren von **1b** und **2a** ergibt eindeutige Unterschiede (vgl. Abb. 3). Basispeak im Fall von **2a** ist das Signal für die Ionen $[Et_2PS]^+$, die aus dem Molekülion durch Abgabe einer Ethylgruppe entstehen und zu $[EtHPS]^+$ und $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ weiterzerfallen. Im Gegensatz zum Spektrum von **1b**, das von intensiven Signalen für die Ionen $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ bestimmt wird, zeigt dasjenige von **2a** viel intensivere Peaks für Ionen, die ein Wasserstoffatom weniger enthalten (vgl. Tab.1). Die Stoßaktivierungsspektren der beiden Molekülionen unterscheiden sich ebenfalls deutlich. Ein Schwefelverlust ist nur bei **1b** zu beobachten. Aufgrund dieser experimentellen Befunde ist eine Isomerisierung des Molekülions von **1b** unter Ethylgruppenwanderung auszuschließen.

Zur Klärung der Frage, ob aus Et_2PSEt die Ethylgruppe am P oder am S abgespalten wird, wurde der Diethylthiophosphinigsäurepropylester Et_2PSPr **2b** vermessen, da bei diesem eine solche Unterscheidung ja einwandfrei möglich sein müßte. Die Tatsache, daß im Spektrum von **2b** neben $C_3H_7^{\cdot}$- ebenfalls $C_2H_5^{\cdot}$-Verlust, wenn auch mit geringer Intensität (7.5% zu 0.5%), sichtbar wird, deutet daraufhin, daß beim Et_2PSEt die im ersten Fragmentierungsschritt abgegebene Ethylgruppe sowohl vom Phosphor als auch vom Schwefel stammen kann. Auch im

Spektrum von **2b** ist die Intensität der Ionen $[R_2PS]^+$ und $[RHPS]^+$ wiederum deutlich höher als in denen der Trialkylphosphansulfide (s. Tab. 1).

Tab. 1 Isotopenkorrigierte Intensitäten der wichtigsten Fragmente in den EI-Spektren von $R_3P(S)$ **1** und R_2PSR' **2**

	%Σ$_{35}$					
	1a	**1b**	**1c**	**1d**	**2a**	**2b**
$[M]^{+\cdot}$	32.5	16.5	9.1	7.5	13.7	4.1
$[R_2HPS]^{+\cdot}$	-	15.1	11.4	14.9	10.2	16.6
$[R_2PS]^+$	22.0	3.6	1.5	2.1	22.6	7.5
$[RH_2PS]^{+\cdot}$	-	27.3	36.5	30.9	11.0	23.8
$[RHPS]^+$	-	6.7	2.1	0.7	17.1	8.0
$[M - SH]^+$	10.1	-	-	-	-	-
$[H_2PS]^+$	8.7	6.3	2.8	1.2	9.4	6.3
$[PS]^+$	2.9	4.0	2.1	1.4	2.5	1.1

Die Schreibweise der Ionen gibt nicht deren Konstitution wieder.

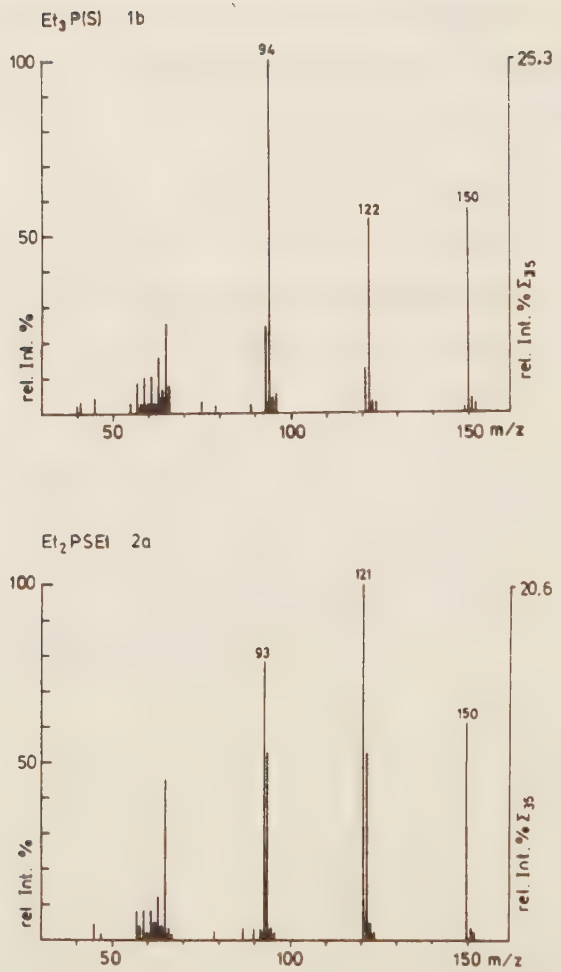
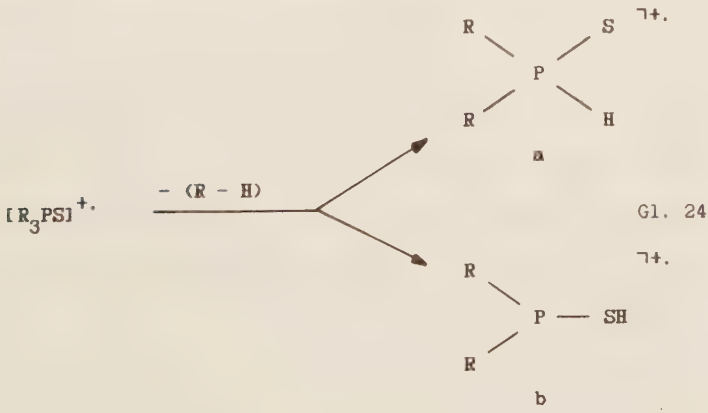


Abb. 3 EI-Massenspektren der isomeren Verbindungen **1b** und **2a**

1.1 Untersuchungen zur Konstitution ausgewählter Ionen der Trialkylphosphansulfide

1.1.1 Thio-Thiol-Tautomere der Zusammensetzung $[R_2HPS]^{+\cdot}$

Radikalkationen von Alkylphosphorverbindungen, die eine P(S)-Gruppe enthalten, zeigen unter Elektronenstoß-Bedingungen eine ausgeprägte Tendenz zu Umlagerungen unter Wasserstoffwanderung. Dies wurde u. a. bei den Estern verschiedener Oxo- und Thiosäuren des Phosphors[20] und auch bei Dithiophosphinsäuren[21] beobachtet. Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, ist dieser Zerfall unter Eliminierung von (R - H) bei den Verbindungen $R_3P(S)$ **1b-1d** besonders ausgeprägt. Die Molekülionen bilden Primärfragmente der allgemeinen Formel $[R_2HPS]^{+\cdot}$, die in zwei tautomeren Formen vorliegen können:

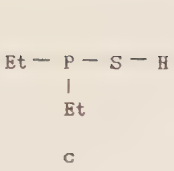


Durch Wanderung des Wasserstoffs an den Phospor entstehen die Ionen **a** mit tetrakoordiniertem Phosphor und PH-Gruppe, während sich durch Umlagerung des Wasserstoffs an den Schwefel die Ionen **b** mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Gruppe bilden. Es sei angemerkt, daß in Lösung das prototrope Gleichgewicht zwischen der Thioform **I** und der Thiolform **II** für Verbindungen des Typs $R_2HP(S)$ ganz auf der Seite von **I** liegt[61,62]:

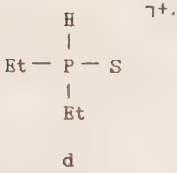
$$\underset{\mathbf{I}}{R_2HP(S)} \longleftrightarrow \underset{\mathbf{II}}{R_2PSH} \qquad \text{Gl. 25}$$

Die einzige Ausnahme stellt Bis(trifluoromethyl)phosphansulfid $(CF_3)_2PSH$ dar. Anhand seiner NMR- und IR-Spektren wurde festgestellt, daß sich in diesem Fall das Gleichgewicht auf der Seite der Thiolform **II** befindet[63,64].

Am Beispiel des Triethylphosphansulfids **1b** soll nun die Frage geklärt werden, ob unter H-Wanderung an den Schwefel das unkonventionelle Ion **c** entsteht, für das kein stabiles neutrales Analogon existiert, oder ob durch H-Transfer an den Phosphor **d** gebildet wird und somit die Verhältnisse des neutralen Zustandes auf die ionisierte Gasphase übertragen werden können:



c



d

Eine weitere, mögliche Struktur $[Et_2HPSEt]^{+\cdot}$, die keine H- sondern eine Ethylgruppenwanderung voraussetzen würde, erscheint unwahrscheinlich, da, wie bereits dargelegt, **1b** und das Isomere Et_2PSEt ein völlig unterschiedliches Zerfallsverhalten zeigen (vgl. hierzu Kap. IV.1).

Als Vergleichsion zu $[\mathbf{1b} - C_2H_4]^{+\cdot}$ (m/z 122) schien das Molekülion des Diethylphosphansulfids $Et_2HP(S)$ **3a** (m/z 122) geeignet, da es zumindest unmittelbar nach der Ionisierung in Form **d** vorliegen sollte.

Tabelle 2 enthält die CA-Massenspektren und die unimolekularen Zerfälle für die Radikalkationen m/z 122. Unimolekular treten die Prozesse mit dem geringsten Energiebedarf auf; in diesem Fall der Verlust von jeweils C_2H_4 und $C_2H_5^{\cdot}$. Die CA-Spektren unterscheiden sich dagegen deutlich. Das Molekülion von $Et_2HP(S)$ eliminiert Schwefel, während sich im CA-Spektrum von $[\mathbf{1b} - C_2H_4]^{+\cdot}$ kein Signal für eine derartige Fragmentierung zeigt. In beiden Fällen ist jedoch die Abgabe von SH-Radikalen zu beobachten.

Tab. 2 CA-Massenspektren der Ionen $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 122), gebildet aus $[Et_3PS]^{+\cdot}$ und $[Et_2HPS]^{+\cdot}$.

m/z	$Et_3P(S)$	$Et_2HP(S)$
95	1.0	3.6
94	(100.0)*	(100.0)*
93	(15.0)*	(20.0)*
92	7.4	6.5
91	1.6	1.4
90	-	4.3
89	3.2	2.3
87	1.9	1.6
79	4.8	7.9
78	1.6	1.1
77	1.6	1.6
73	1.3	1.1
67	1.0	0.7
66	8.7	12.6
65	32.3	22.5
64	5.8	6.8
63	8.1	7.7
62	1.0	1.6
61	5.5	3.6
60	2.9	3.2
59	3.2	4.3
58	2.6	2.0
57	2.6	1.8
55	1.3	0.7

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Diese Befunde deuten darauf hin, daß **die aus 1b gebildeten Ionen** $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ **in der unkonventionellen Struktur c vorliegen**. Verbindungen ohne SR-Gruppen (R= Alkyl) geben unter CA-Bedingungen nämlich, zumindest in geringem Maße, Schwefel ab. So verliert z.B. $[Et_3PS]^{+\cdot}$ Schwefel, nicht jedoch das isomere $[Et_2PSEt]^{+\cdot}$. Darüber hinaus erweisen sich die CA-Spektren als unabhängig von der inneren Energie der Ionen (vgl. Kap. II.3). Daraus folgt, daß sich bei der Etheneleminierung aus $[Et_3PS]^{+\cdot}$ kein Gemisch der Strukturen **c** und **d**, vielmehr **ausschließlich c** bildet. Denn wenn beide Formen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie entstehen, sollten die Spektren eine Abhängigkeit von der inneren Energie der Ionen zeigen, da diese für die Zusammensetzung des Strukturgemisches ausschlaggebend ist. Eine solche Abhängigkeit, und dies sei hier wiederholt, wurde aber nicht festgestellt. Des weiteren zeigt sich, daß Isomerisierungsreaktionen durch Wasserstoffwanderungen aus den Ethylgruppen nicht zu beobachten sind. Im unteren Massenbereich finden sich ausschließlich Signale für die Fragmente $[C_2H_3]^+$ (m/z 27) und $[C_2H_5]^+$ (m/z 29), nicht aber für $[C_2H_4]^{+\cdot}$ (m/z 28), wie bei Reproduktionen mit dem Gerät ZAB-2F (vgl. Kap. V.1.1) gezeigt werden konnte*. Es gibt außerdem keinen Hinweis auf eine CH_2-Abspaltung.

* Mit dem Gerät MAT 311A wurden in diesem Massenbereich keine auswertbaren Signale erhalten.

Neutralisations-Reionisationsmassenspektren (NRMS) von $[\mathbf{1b} - C_2H_4]^{+\cdot}$ enthalten **keine** Signale für das Ausgangsion. Bei der Neutralisation von **c** mit Xenon und anschließender Reionisation durch Stoßaktivierung mit Helium läßt sich also kein $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ mehr nachweisen. Intermediär entstandenes $Et_2P\text{-}SH$ zerfällt somit offensichtlich innerhalb der Meßzeit. Das zur Struktur **d** gehörige Neutralteilchen Et_2HPS, Diethylphosphansulfid **3a**, enthält tetrakoordinierten Phosphor und eine PH-Bindung. Es ist präparativ bequem zugänglich. Sein Molekülion sollte zumindest unmittelbar nach erfolgter Ionisierung die Thiostruktur **d** besitzen. Darauf deutet u.a. die Schwefelabspaltung unter CA-Bedingungen hin. Das Neutralisations-Reionisationsmassenspektrum dieser Substanz enthält allerdings kein Signal für das Ausgangsion mehr und ist identisch mit dem von $[\mathbf{1b} - C_2H_4]^{+\cdot}$. Demnach ist anzunehmen, daß $[\mathbf{3a}]^{+\cdot}$ einer weitgehenden Isomerisierungsreaktion **d** ⟶ **c** via 1,2-H-Wanderung unterliegt. Die entsprechende Isomerisierungsbarriere liegt offensichtlich niedriger als die Zerfallsschwelle von **d**. Bei Carbokationen sind 1,2-Wasserstoffwanderungen wie z. B. Wagner-Meerwein-Umlagerungen, häufig zu beobachten, während derartige H-Wanderungen aufgrund hoher Aktivierungsenergien bei freien Radikalen nahezu unbekannt sind[65,66]. In Radikalkationen überwiegt in dieser Hinsicht der radikalische

Charakter, d. h. auch hier sind 1,2-Wasserstoffwanderungen ausgesprochen selten[66]. Bemerkenswert ist also, daß im vorliegenden Falle, trotz des Radikalcharakters der Spezies, eine solche 1,2-H-Wanderung als Umlagerung **d** ⟶ **c** auftritt.

Semiempirische MO-Rechnungen (MNDO) von W. Kückelhaus[67] erhärten und ergänzen die hier vorgestellten experimentellen Befunde, wenn man berücksichtigt, daß sie lediglich einen qualitativen Vergleich erlauben[68]. Die Struktur **c** (ΔH_f^0= 643 kJ/mol) ist danach um 78 kJ/mol thermodynamisch stabiler als **d** (ΔH_f^0= 721 kJ/mol). Die Barriere für die Isomerisierungsreaktion **d** ⟶ **c** beträgt 122 kJ/mol, während für die Rückreaktion 200 kJ/mol aufzuwenden sind (vgl. Abb. 4). Aus den optimierten Geometrien[67] von **c** und **d** ergibt sich für die Struktur **d** eine längere PS-Bindung (1.956 Å) als für Struktur **c** (1.899 Å). Danach ist die (P-S-)-Bindung im Radikalkation **c** deutlich verkürzt gegenüber der in neutralen Molekülen, die in der Größenordnung von 2.10 Å liegen[69].

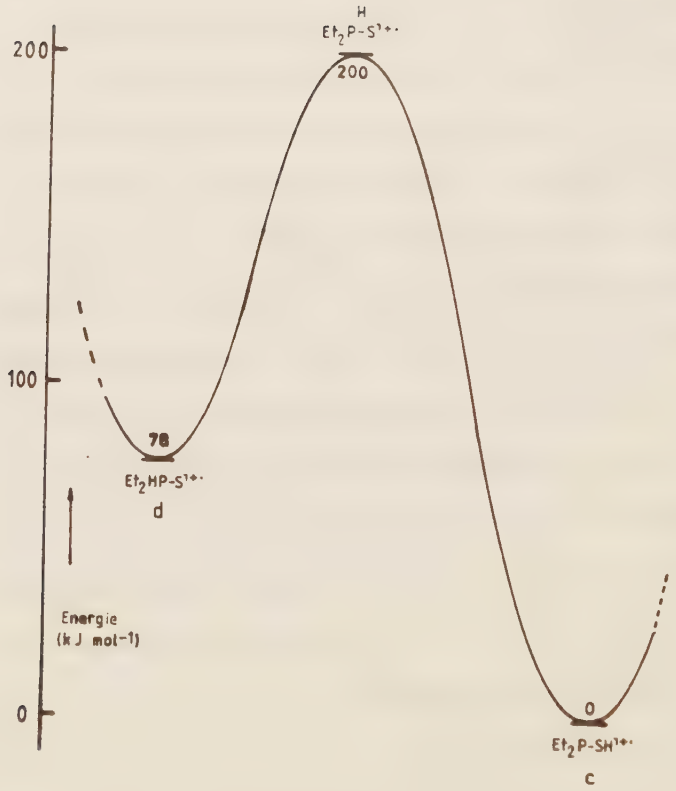
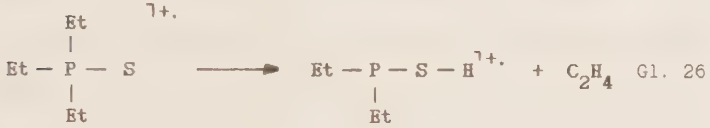


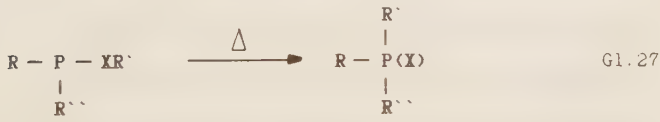
Abb. 4 Schematisches Isomerisierungsprofil für die Ionen $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 122). Die berechneten Zahlenangaben (MNDO) beziehen sich auf die relativen Energien.

Zieht man also ein Fazit, so läßt sich nunmehr sagen, daß beim Zerfall des Molekülions von **1b** gemäß



Gl. 26

eine H-Wanderung an den Schwefel erfolgt, unter Verminderung der Koordinationszahl des Phosphors von vier nach drei, während die Molekülionen des Diethylphosphansulfids **3a** unter 1,2-Wasserstoffwanderung weitgehend zu einem Gemisch der Strukturen **d** und **c** isomerieren[70]. Im Falle von **3a** findet also unter massenspektrometrischen Bedingungen eine Thio-Thiol-Umlagerung statt und damit ein Vorgang, der genau entgegengesetzt der klassischen, monomolekularen Arbusov-Reaktion verläuft:



Gl. 27

Bei der Aufnahme der CA-Spektren werden, wie in Kap. II.3 erwähnt, **stabile** Ionen stoßaktiviert, die in der Quelle entstehen und **nicht** genügend Energie zum Zerfall besitzen. Dagegen betrachtet man bei Messungen der freigesetzten kinetischen Energie (vgl. Kap. II.2) nur solche Ionen mit **ausreichender** Zerfallsenergie. Die bei der folgenden Fragmentierung

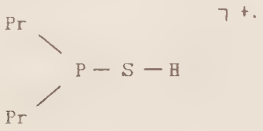
$$[Et_2HPS]^{+\cdot} \longrightarrow [EtH_2PS]^{+\cdot} + C_2H_4 \qquad \text{Gl.28}$$

m/z 122

freigesetzte kinetische Energie ist für die auf unterschiedlichen Wegen generierten Ionen $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ gleich groß ($T_{0.5}$ = 16 meV). Man erhält gaußförmige Peaks (vgl. Kap.II.2), die darauf hindeuten, daß die betrachteten Fragmente der Masse 122 entweder nur eine einzige Struktur oder interkonvertierende und damit ununterscheidbare Strukturen bilden. Der Vergleich mit den aus CA-Spektren erhaltenen Ergebnissen zeigt, daß der Energiegehalt der **zerfallenden** Ionen oberhalb der Isomerisierungsbarriere liegen muß und deshalb die beiden Strukturen **c** und **d** nicht mehr zu unterscheiden sind.

Um zu überprüfen, ob sich die für $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ geltenden Befunde auch auf andere Ionen $[R_2HPS]^{+\cdot}$ übertragen lassen, wurden die Molekülionen von Dipropylphosphansulfid $Pr_2HP(S)$ **3b**

und die aus Tripropylphosphansulfid **1c** unter C_3H_6-Abspaltung gebildeten Fragmentionen $[Pr_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 150) untersucht (vgl. Tab. 3). $[\mathbf{1c} - C_3H_6]^{+\cdot}$ spaltet keinen Schwefel sondern ausschließlich SH$^{\cdot}$ ab, während für $[\mathbf{3b}]^{+\cdot}$ beide Fragmentierungsmöglichkeiten zu beobachten sind. Dieses den entsprechenden Ionen $[Et_2PSH]^{+\cdot}$ analoge Verhalten läßt vermuten, daß $[\mathbf{1c} - C_3H_6]^{+\cdot}$ ebenfalls bevorzugt die Struktur mit trikoordiniertem Phosphor



besitzt und $[\mathbf{3b}]^{+\cdot}$ weitgehend via 1,2-Wasserstoffwanderung vom Phosphor zum Schwefel isomerisiert.

Tab. 3: CA-Massenspektren der Ionen $[Pr_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 150), gebildet aus $[Pr_3PS]^{+\cdot}$ und $[Pr_2HPS]^{+\cdot}$.

m/z	$Pr_3P(S)$	$Pr_2HP(S)$
135	2.3	3.3
118	-	3.4
117	5.2	1.9
109	(3.1)*	(1.3)*
108	(100.0)*	(100.0)*
107	(3.1)*	(11.4)*
106	3.5	3.9
93	1.9	1.1
80	5.4	5.7
79	8.0	9.9
75	3.5	3.1
74	5.8	7.9
73	23.5	16.2
72	3.3	3.6
66	6.8	9.7
65	10.3	8.6
64	2.3	2.9
63	2.3	2.6
43	12.0	14.1
41	2.8	3.1

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfalle; * rel. Intensitäten in %

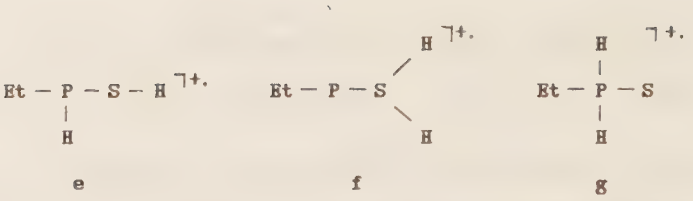
1.1.2 Unkonventionelle Strukturen von Radikalkationen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$

Die tertiären Phosphansulfide bilden neben $[R_2PSH]^{+\cdot}$ noch weitere Ionen unter Wasserstoffwanderung. So entstehen auf folgendem Fragmentierungsweg

$$[R_3PS]^{+\cdot} \xrightarrow{-(R-H)} [R_2PSH]^{+\cdot} \xrightarrow{-(R-H)} [RH_2PS]^{+\cdot} \qquad \text{Gl.22}$$

die Radikalkationen $[RH_2PS]^{+\cdot}$, deren Signale in den EI-Spektren den Basispeak darstellen. Aus den Dialkylphosphansulfiden entstehen durch einfache Alkenabspaltung ebenfalls Ionen der gleichen Bruttozusammensetzung. Ihre Konstitution soll zunächst am Beispiel der auf unterschiedlichen Wegen aus den entsprechenden Ethylverbindungen $Et_3P(S)$ **1b** und $Et_2HP(S)$ **3a** generierten Fragmente $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94) geklärt werden.

Für diese Radikalkationen m/z 94 kommen hauptsächlich die tautomeren Strukturen **e**, **f** und **g** in Betracht.



e f g

Strukturen mit EtS-P-Gruppierung sind aufgrund der Ausführungen in den vorhergehenden Kapiteln offensichtlich nicht relevant. Für alle drei Formen sind stabile neutrale Analoga nicht bekannt. Bei -180°C konnte lediglich sehr instabiles "MeH_2PS" mit unbekannter Struktur nachgewiesen werden, das in einer Glimmentladungsreaktion aus gasförmigem PH_3 und CH_3SH synthetisiert wurde[71]. Ansonsten existieren keine primären Phosphansulfide, da sie sofort unter H_2S-Verlust zerfallen, wie z. B. der Versuch einer Synthese von $PhH_2P(S)$ aus Phenylphosphan und Schwefel ergab[62].

Tabelle 4 enthält die unimolekularen Zerfälle und die Stoßaktivierungsmassenspektren für die Radikalkationen m/z 94. Fragmentierungen mit dem niedrigsten Energiebedarf sind jeweils C_2H_6-, $C_2H_5^{\cdot}$ - und C_2H_4-Abspaltungen.

Tab. 4 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94), gebildet aus $[Et_3PS]^{+\cdot}$ und $[Et_2HPS]^{+\cdot}$

m/z	$Et_3P(S)$	$Et_2HP(S)$
79	1.6	1.6
78	1.0	0.7
77	1.4	1.4
75	1.4	1.4
67	0.4	1.1
66	(100.0)*	(100.0)*
65	(55.0)*	(25.9)*
64	(47.0)*	(34.8)*
63	20.0	17.7
61	7.0	5.5
60	25.2	28.4
59	9.8	9.5
58	7.6	7.6
57	6.6	6.0
45	5.8	5.1
44	1.2	1.1
29	4.2	4.6
27	1.6	2.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfalle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Die CA-Spektren der auf verschiedenen Wegen erzeugten Ionen m/z 94 stimmen überein. Unterschiede beim Zerfall der metastabilen Ionen sind vermutlich auf differierende innere Energien zurückzuführen[25], da $[\mathbf{1b} - 2C_2H_4]^{+\cdot}$ im zweiten Fragmentierungsschritt entsteht, während $[\mathbf{2a} - C_2H_4]^{+\cdot}$ das Primärfragment darstellt. Die Struktur **g** mit tetrakoordiniertem Phosphor ist aufgrund fehlender Schwefelabspaltung auszuschließen. Den Basispeak in den Stoßaktivierungsspektren bilden Signale für Ionen der Zusammensetzung $[C_2H_5P]^+$, die durch direkte H_2S-Abgabe aus dem Vorläuferion $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ entstanden sein müssen. Ein zweistufiger Prozeß, also konsekutive Abgabe von SH- und H-Radikalen, ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich. Weiterhin tritt ein Signal auf, das auf eine SH$^\cdot$-Eliminierung hindeutet. Ein Vergleich der CA-Spektren von Ionen unterschiedlicher innerer Energie zeigt eine energieabhängige Änderung der Signalintensitäten für den SH$^\cdot$- und H_2S-Verlust (vgl. Kap. II.3). Die Ethylgruppe bleibt intakt; es gibt keine Hinweise auf eine Isomerisierung. Aus diesen experimentellen Befunden läßt sich schließen, daß $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ als Gemisch aus den nicht interkonvertierenden Strukturen **e** und **f** vorliegt[70].

Diese experimentellen Ergebnisse korrespondieren mit denen semi-empirischer MO-Rechnungen (MNDO)[67], die ergeben, daß Form **g** (ΔH_f^0= 847 kJ/mol) mit tetrakoordiniertem Phosphor energetisch am höchsten liegt, während **e** (ΔH_f^0= 780 kJ/mol) und **f** (ΔH_f^0= 794 kJ/mol) nahezu identische Standardbildungsenthalpien aufweisen. Die Isomerisierungsbarriere **e** ⟶ **f** beträgt 128 kJ/mol, während die Umlagerung **e** ⟶ **g** mit 190 kJ/mol wesentlich mehr Energie erfordert (vgl. Abb. 5). Abb. 6 gibt die optimierten Geometrien für die Strukturen **e** und **f** wieder. Die Form **f** hat mit 2.054 Å eine deutlich längere PS-Bindung als Struktur **e** (1.892 Å). Sie liegt in der Größenordnung von (P-S-)-Bindungen in neutralen Molekülen, demgegenüber ist diese Bindung in **e** wieder verkürzt.

Aus den DADI-Spektren der auf verschiedenen Wegen dargestellten Ionen m/z 94 ergeben sich für eine C_2H_4- und C_2H_6-Abspaltung gaußförmige Signale und identische $T_{0.5}$-Werte, die, wie schon in Kap. IV.1.1 erwähnt, auf eine einzige Struktur oder aber auf interkonvertierende Strukturen hindeuten. Der Vergleich mit den aus CA-Spektren für die **stabilen** Ionen erhaltenen Ergebnissen deutet daraufhin, daß die **zerfallenden** Ionen genügend Energie besitzen, um vor ihrem Zerfall zu isomerisieren, so daß beide Formen nicht mehr zu unterscheiden sind.

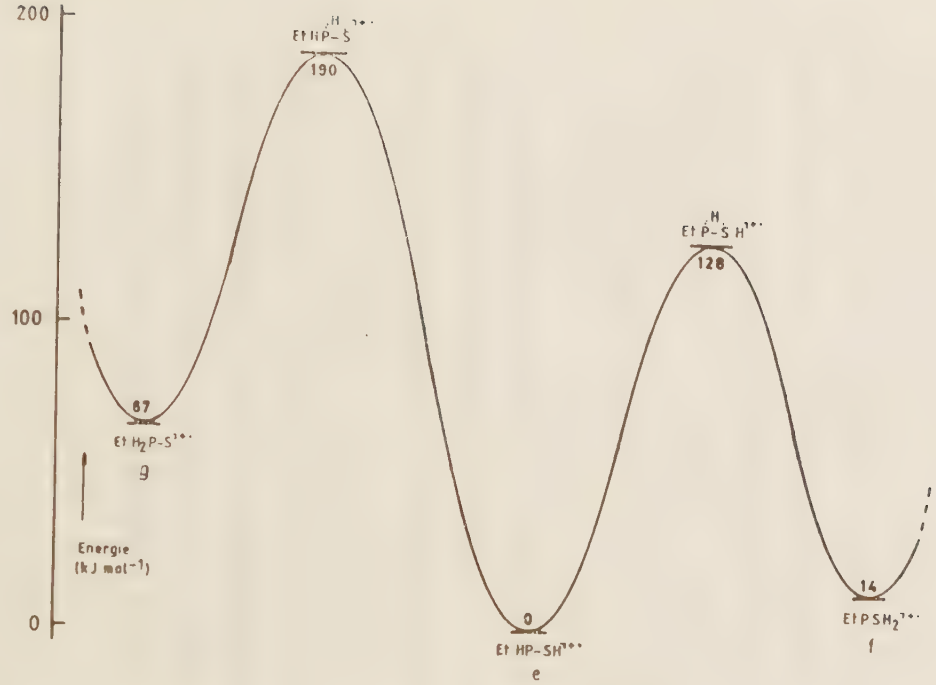
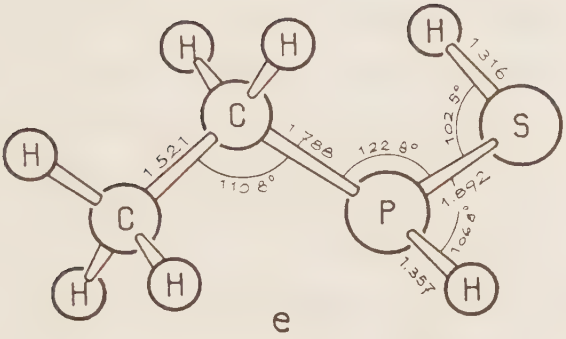


Abb. 5 Schematisches Isomerisierungsprofil für die Ionen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94)
Die berechneten Zahlenangaben (MNDO) beziehen sich auf die relativen Energien.



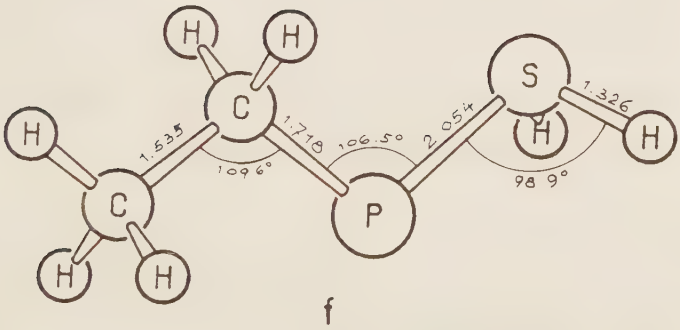


Abb. 6 Optimierte Geometrien für **e** und **f** [67,72]

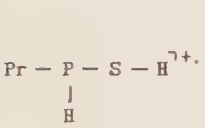
(Bindunglängen in Å, Bindungswinkel in Grad)

Struktur **f** entspricht formal einem Addukt aus ionisiertem Ethylphosphiniden $[C_2H_5P]^{+\cdot}$ und H_2S. Im freien Zustand sind Phosphinidene "RP" unbekannt. Lediglich C_6H_5P konnte bei der Pyrolyse von Pentacyclopentaphosphan $(C_6H_5P)_5$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden[73]. Phosphinidene RP lassen sich aber durch Koordination an Metallzentren in Komplexen stabilisieren[74,75].

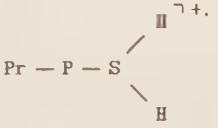
Über die Existenz stabiler Radikalkationen der allgemeinen Form $[CH_2XH]^{+\cdot}$ (X= OH, OCH_3, SH, NH_2, Halogen) in der Gasphase, deren neutrale Analoga nicht stabil sind, wurde in den letzten Jahren berichtet[8,9]. Man formuliert sie als "Radikalion-Dipolkomplexe". Die Palette dieser unkonventionellen Komplexe wird durch das Radikalkation $[EtPSH_2]^{+\cdot}$ erweitert. Es handelt sich außerdem um das erste Beispiel dafür, daß die Carbengruppe auch durch eine carbenanaloge Komponente der fünften Hauptgruppe substituiert werden kann.

Die CA-Spektren der analogen Radikalkationen, $[PrH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 108), die aus den Propylverbindungen $Pr_3P(S)$ **1c** und $Pr_2HP(S)$ **3b** entstehen, sind identisch (vgl. Tab. 5). Aufgrund fehlender Schwefelabgabe (m/z 76) kann auch hier eine Struktur mit tetrakoordiniertem Phosphor ausgeschlossen werden. Das Vorliegen eines Strukturgemisches ergab sich im Fall der

Ethylverbindungen aus der Beobachtung, daß die Signalintensitäten der durch H_2S- bzw. $SH^{\cdot}$-Abgabe gebildeten Fragmente abhängig von der Energie der Ionen sind. Diese Prozesse treten hier aber bereits unimolekular auf. Sie sind somit nicht vollständig unabhängig von der Energie vor dem Stoß und ermöglichen deshalb keine eindeutigen Strukturaussagen. Aufgrund des zu $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ ähnlichen Fragmentierungsverhaltens ist aber zu vermuten, daß auch die Ionen $[PrH_2PS]^{+\cdot}$ als Gemisch der beiden Strukturen



und



vorliegen.

Tab. 5 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[PrH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 108), gebildet aus $[Pr_3PS]^{+\cdot}$ und $[Pr_2HPS]^{+\cdot}$.

m/z	$Pr_3P(S)$	$Pr_2HP(S)$
93	1.4	1.9
80	4.5	5.5
79	5.5	5.2
75	(13.1)*	(8.7)*
74	(63.1)*	(87.0)*
73	(20.1)*	(11.8)*
72	3.1	2.9
71	2.1	1.6
67	(4.9)*	(5.6)*
66	(100.0)*	(100.0)*
65	34.4	32.4
64	(36.2)*	(35.7)*
63	12.0	11.7
59	1.4	1.6
58	1.4	1.6
57	2.7	2.3
47	4.1	3.9
46	1.7	1.6
45	4.8	5.5
44	1.7	2.9
43	(76.1)*	(45.4)*
42	2.1	1.9
41	13.4	13.3
27	2.1	2.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

2 Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester $(MeO)_3P(S)$ 4 und Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester $(MeO)_2HP(S)$ 5

Die bisherigen Untersuchungen an Verbindungen mit P-C-Bindungen sollten auch auf Substanzen mit P-OC-Bindungen ausgedehnt werden, um den Einfluß von Alkoxysubstituenten auf Fragmentierungverhalten und Ionenstruktur zu ermitteln. Da vom Phosphorsäuretrimethylester bekannt ist, daß er unter (CH_2O)-Abgabe zerfällt[76], und vergleichende Strukturuntersuchungen an den so gebildeten Fragmentionen $[(MeO)_2HPO]^{+\cdot}$ sowie an den Molekülionen des Phosphorigsäuredimethylesters $[(MeO)_2HPO]^{+\cdot}$ bereits vorliegen[77], boten sich Untersuchungen der entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester **4** und Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester **5** an.

$(MeO)_3P(S)$ **4**

$(MeO)_2HP(S)$ **5**

Unter der Voraussetzung, daß Verbindung **4** analog zu $(MeO)_3P(O)$ zerfällt, waren die Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ zu erwarten, deren Strukturvergleich mit den aus tertiären Phosphansulfiden gebildeten Radikalkationen $[R_2HPS]^{+\cdot}$ (R=Alkyl) interessant erschien (vgl. Kap. IV.1.1).

Von **4** ist bisher nur das 70 eV Ion-Cyclotron-Resonanzspektrum bekannt[78], während für Verbindung **5** lediglich berichtet wird, daß ihr Spektrum Signale für $[M]^{+\cdot}$ und $[M - S]^{+\cdot}$ enthält[79].

Das Molekülion von **4** $[(MeO)_3P(S)]^{+\cdot}$ eliminiert im ersten Fragmentierungsschritt CH_2O unter Wasserstoffwanderung. Das gebildete Ion m/z 126 zerfällt weiter unter Abgabe von SH-Radikalen:

$$[(MeO)_3PS]^{+\cdot} \xrightarrow{-\,CH_2O} [(MeO)_2HPS]^{+\cdot} \xrightarrow{-\,SH^{\cdot}} [(MeO)_2P]^{+}$$

m/z 156 m/z 126 m/z 93

Gl. 29

Den Basispeak in diesem Spektrum stellt das Signal für die Ionen der Masse m/z 93 (vgl. Tab. 6). Die Molekülionen des entsprechenden Phosphorsäuretrimethylesters zeigen dagegen nach Abgabe von CH_2O keinen der $SH^{\cdot}$-Abgabe entsprechenden $OH^{\cdot}$-Verlust, sondern es wird $CH_3^{\cdot}$ oder nochmals CH_2O eliminiert[76]. Das Verhalten von **4** unterscheidet sich ebenfalls erheblich von dem der Trialkylphosphansulfide **1**, die kaum schwefelhaltige Neutralteilchen freisetzen.

Tab. 6 Isotopenkorrigierte Intensitäten der wichtigsten Fragmente in den EI-Spektren von **4** und **5**

	4		**5**	
	m/z	$\%\Sigma_{40}$	m/z	$\%\Sigma_{40}$
$[M]^{+\cdot}$	156	23.0	126	34.9
$[M - \dot{O}CH_2]^{+\cdot}$	126	15.3	96	7.5
$[M - OCH_3]^{+}$	125	5.3	95	3.8
$[M - SCH_2]^{+\cdot}$	110	0.4	80	-
$[M - SCH_3]^{+}$	109	-	79	1.5
$[(MeO)_2P]^{+}$	93	36.9	93	30.1

Die Schreibweise der Ionen gibt nicht deren Konstitution wieder.

Basispeak im Spektrum von $(MeO)_2HP(S)$ **5** ist das Signal des Molekülions. $[5]^{+\cdot}$ fragmentiert hauptsächlich unter Abspaltung von SH-Radikalen, wodurch auch hier intensive Signale für die Ionen $[(MeO)_2P]^{+}$ (m/z 93) auftreten. Die Eliminierung von CH_2O aus $[M]^{+\cdot}$ unter Bildung von $[(MeO)H_2PS]^{+\cdot}$, m/z 96, ist im Vergleich zur entsprechenden Fragmentierung von **4** (Bildung von m/z 126) reduziert (s. Tab. 6).

$[4]^{+\cdot}$ verliert in geringem Umfang CH_2S während $[5]^{+\cdot}$ $CH_3S^{\cdot}$ abgibt, was auch durch Signale für metastabile

Zerfälle belegt wird. Vor dem Zerfall findet offensichtlich eine Thio-Thiol-Isomerisierung über Methylgruppenwanderung gemäß Gl.30 statt:

Gl. 30

Für die Molekülionen von **4** und **5** sind demnach geringe Anteile der Formen $[(MeO)_2(MeS)PO]^{+\cdot}$ und $[(MeO)(MeS)HPO]^{+\cdot}$ anzunehmen. Da sich das Spektrum von **4** deutlich von dem der reinen Verbindung $(MeO)_2(MeS)PO$[76] unterscheidet, können jedoch größere Anteile der isomerisierten Form ausgeschlossen werden.

Es ist bekannt, daß Thiophosphorsäureester zur thermischen Isomerisierung neigen[80]. Folgende Argumente sprechen dafür, daß es sich im vorliegenden Fall um eine massenspektrometrisch induzierte Umlagerung handelt:

1. Die Proben wurden zur Messung nicht beheizt.
2. Veränderte Proben- und Quellentemperaturen ergaben keine unterschiedlichen Spektren.
3. Mehrstündiges Erhitzen der Substanzen auf 120° führte nur bei **4** zu teilweiser Isomerisierung, wie das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte.

Derartige Isomerisierungsreaktionen, die eindeutig massenspektrometrisch bedingt sind, wurden bereits von Cooks und Gerrad bei $(PhO)_2(MeO)P(S)$ [81], sowie von Steurbaut et al. [82] bei analogen Verbindungen gefunden.

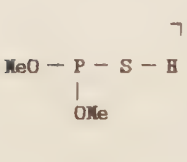
Eine Schwefelabgabe, wie in der Literatur für **5** beschrieben [79], konnte von uns nicht bestätigt werden. Sie ist vermutlich auf eine thermische Reaktion zurückzuführen.

Wie aus Tab. 6 ersichtlich, entstehen beim massenspektrometrischen Zerfall von **4** u. a. die Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 126). Diese werden in einem späteren Kapitel (IV.2.1) als Vergleichsionen zu Strukturuntersuchungen (vgl. Kap. IV.1.1) herangezogen.

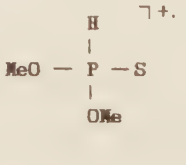
2.1 Die Konstitution der Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$

Um den Einfluß eines Alkoxysubstituenten auf die Ionenstruktur zu ermitteln, wurden die $[R_2HPS]^{+\cdot}$ (R= Alkyl) entsprechenden Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 126), die einerseits, wie bereits erwähnt, durch CH_2O-Eliminierung aus $(MeO)_3P(S)$ **4** und andererseits durch direkte Ionisierung von Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester $(MeO)_2HP(S)$ **5** erhalten werden können, mittels Stoßaktivierungsmassenspektrometrie untersucht.

Für diese Radikalkationen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ sind hier hauptsächlich die zu **c** und **d** analogen Strukturen **h** und **i** in Betracht zu ziehen (vgl. S. 41).



h



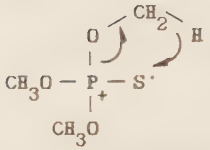
i

Struktur **i** entspricht der Thioform, in der neutrales **5** weitgehend vorliegt[83,84]. Die Existenz einer weiteren, möglich erscheinenden Form, nämlich einer Oxoniumstruktur $[(MeOH)(MeO)PS]^{+\cdot}$, kann zwar nicht ausgeschlossen werden,

jedoch dürfte ihr Anteil allenfalls sehr gering sein, da eine Lokalisierung der Ladung am O bei gleichzeitiger Anwesenheit von P und S unwahrscheinlich ist.

Tabelle 7 zeigt Übereinstimmung der unimolekularen Zerfälle bei beiden auf unterschiedlichen Wegen erzeugten Ionen gleicher Zusammensetzung, nämlich $[4 - CH_2O]^{+\cdot}$ und $[5]^{+\cdot}$. Die Fragmentierung mit dem geringsten Energiebedarf ist jeweils die Abspaltung von SH-Radikalen mit geringer, beim Zerfall freigesetzter kinetischer Energie ($[4 - CH_2O]^{+\cdot}$: $T_{0.5}$ = 7 meV; $[5]^{+\cdot}$: $T_{0.5}$ = 12 meV). Signifikante Unterschiede weisen hingegen ihre CA-Spektren auf. Im Spektrum von $[5]^{+\cdot}$ ist die Intensität des Ions m/z 111 ($[(MeO)_2HPS - CH_3]^+$) deutlich geringer, während die Intensitäten für die Ionen m/z 96 ($[(MeO)_2HPS - CH_2O]^{+\cdot}$) und m/z 95 ($[(MeO)_2HPS - CH_3O]^+$) gegenüber denen im Spektrum von $[4 - CH_2O]^{+\cdot}$ merklich größer sind.

Aus diesen Daten läßt sich schließen, daß bei der Bildung von $[4 - CH_2O]^{+\cdot}$ aus $[4]^{+\cdot}$ über eine 1,4-H-Wanderung an den Schwefel die unkonventionelle Struktur **h** $[(MeO)_2P\text{-}SH]^{+\cdot}$ entsteht[70]:



$$\longrightarrow \quad [(CH_3O)_2P\text{-}SH]^{+\cdot} + CH_2O \qquad \text{Gl. 31}$$

h

Auch hier wiederum bevorzugen die Ionen die Koordinationszahl drei statt vier.

Tab. 7 CA-Massenspektren der Ionen $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 126), gebildet aus $[4]^{+\cdot}$ und $[5]^{+\cdot}$

m/z	$(MeO)_3P(S)$	$(MeO)_2HP(S)$
111	9.8	1.1
96	1.3	27.9
95	13.7	20.6
94	5.8	5.5
(93)	(100.0)*	(100.0)*
92	2.9	-
80	4.4	1.4
(79)	(3.2)*	(3.0)*
77	3.5	1.0
65	2.5	1.6
64	3.9	2.6
63	19.3	14.2
62	10.2	11.1
47	14.6	6.2
45	2.5	1.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Es ist zu erwarten, daß bei der Ionisierung von 5 primär Ionen der Struktur **i** $[(MeO)_2HPS]^{+\cdot}$ entstehen, da wie schon gesagt, auch das neutrale 5 weitgehend diese Atomanordnung besitzt. Diese Annahme erscheint aufgrund der oben erwähnten Unterschiede in den CA-Spektren durchaus berechtigt. Aus diesem Ion wird kaum $CH_3^{\cdot}$, bevorzugt hingegen CH_2O eliminiert, ein Prozeß, der durch H-Wanderung an den Schwefel eine Erniedrigung der Koordinationszahl des Phosphors auf drei ermöglicht. Dieser offensichtlich angestrebte Zustand ist durch Eliminierung von $CH_3^{\cdot}$ nicht möglich, so daß dieser Vorgang, wie erwähnt, praktisch ohne Bedeutung ist. Das Molekülion von $[5]^{+\cdot}$ neigt aber zur Isomerisierung via 1,2-Wasserstoffwanderung vom Phosphor an den Schwefel, wie eine intensive unimolekulare $SH^{\cdot}$-Abspaltung erkennen läßt. Der bei diesem Zerfall im Vergleich zu $[4 - CH_2O]^{+\cdot}$ für $[5]^{+\cdot}$ beobachtete erhöhte Wert der freigesetzten kinetischen Energie $T_{0.5}$ läßt zwei Interpretationsmöglichkeiten zu: einerseits kann die vor dem $SH^{\cdot}$-Verlust aus **h** eintretende Isomerisierung **i** ⟶ **h** geschwindigkeitsbestimmend sein, andererseits ist es aber auch möglich, daß die Fragmentierung von **i** aus über eine andere Zerfallskonfiguration erfolgt als bei **h**. Aufgrund der deutlich differierenden CA-Spektren erscheint die zweite Möglichkeit erheblich wahrscheinlicher, so daß die stabilen Molekülionen von 5 demnach bevorzugt in der Struktur **i** vorliegen

sollten[70]. Wie bereits erwähnt (s. Kap. IV.2, S. 64), sind jedoch geringe Anteile isomerisierter Molekülionen $[(MeO)_2(MeS)PO]^{+\cdot}$ bzw. $[(MeO)(MeS)HPO]^{+\cdot}$ anzunehmen.

Aus MNDO-Rechnungen[67] geht hervor, daß die Struktur **h** (ΔH_f^0= 311 kJ/mol) um 187 kJ/mol thermodynamisch stabiler ist als **i** (ΔH_f^0= 498 kJ/mol). Die Barriere für die Isomerisierungsreaktion **i** ⟶ **h** beträgt 99 kJ/mol, während die Rückreaktion 286 kJ/mol erfordert. Die Aktivierungsenergie für den SH$^{\cdot}$-Verlust aus **h** errechnet sich auf der Basis der Bildungsenthalpien von $[(MeO)_2P]^+$ (ΔH_f^0= 228 kJ/mol)[67] und SH$^{\cdot}$[85] (ΔH_f^0= 139kJ/mol) zu 56 kJ/mol, vorausgesetzt, es tritt keine Aktivierungsenergie für die Rückreaktion auf. Daraus erklärt sich die Bevorzugung der Fragmentierung gegenüber einer Rückisomerisierung. Diese rechnerischen Ergebnisse bestätigen die experimentellen Befunde (vgl. auch Abb. 7). Aus den optimierten Geometrien ergeben sich für die Strukturen **h** und **i** ähnliche Längen der PS-Bindung, 1.981 Å und 1.983 Å[67] (vgl. Abb. 8), die in der Größenordnung von P(S)-Doppelbindungen (1.92 Å)[69] neutraler Moleküle liegen. In **h** zeigt sich somit analog zu **c** eine deutliche Verkürzung der (P-S-)-Bindung.

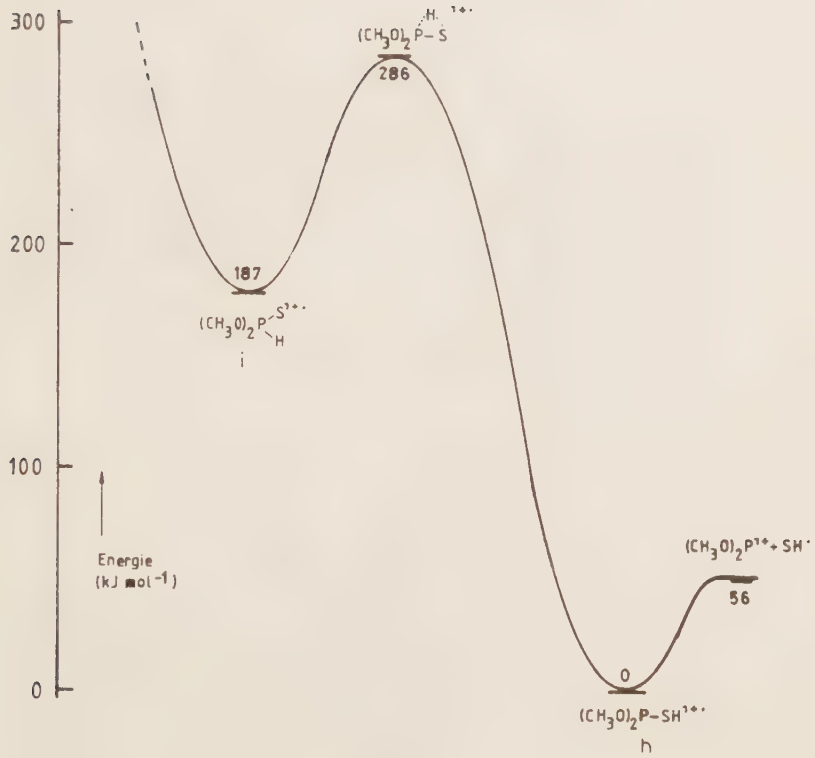
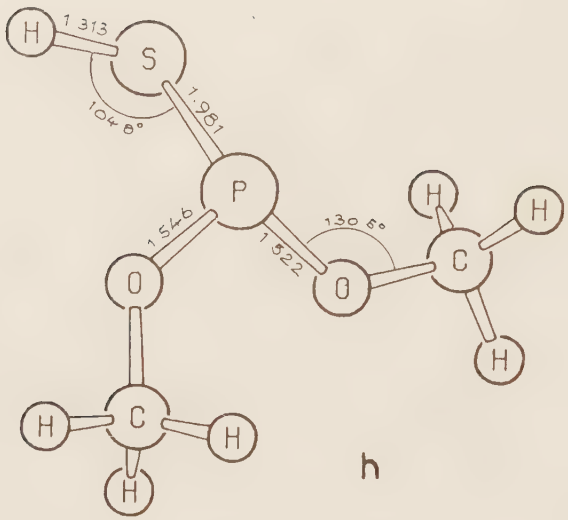
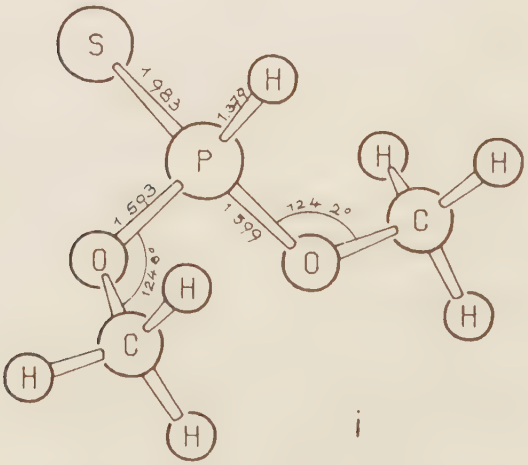


Abb. 7 Schematisches Isomerisierungsprofil für die Ionen $[(CH_3O)_2HPS]^{+\cdot}$.
Die berechneten Zahlenangaben (MNDO) beziehen sich auf die relativen Energien.



h

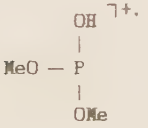


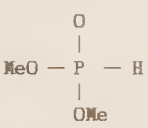
i

Abb. 8 Optimierte Geometrien für **h** und **i** [67,72]

(Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in Grad)

Zu Strukturuntersuchungen an den analogen sauerstoffhaltigen Ionen $[(MeO)_2HPO]^{+\cdot}$ erschien kürzlich ein Artikel von Kentamaa und Cooks[77]. Danach enstehen die beschriebenen Radikalkationen sowohl durch direkte Ionisierung von Phosphorigsäuredimethylester $(MeO)_2HP(O)$ als auch durch CH_2O-Eliminierung aus ionisisiertem Phosphorsäuretrimethylester $(MeO)_3P(O)$. Sie könnten ebenfalls hauptsächlich in den beiden folgenden tautomeren Formen mit tri- bzw. tetrakoordiniertem Phosphor vorliegen:





Mittels energieaufgelöster Massenspektrometrie[86] fanden jedoch auch diese Autoren eine Bevorzugung der Struktur mit trikoordiniertem Phosphor. Der Energieunterschied zwischen beiden Formen wurde zu etwa 116 kJ/mol geschätzt und wäre demnach weniger groß als bei den in dieser Arbeit untersuchten Thioverbindungen. Die Lage der Isomerisierungsbarriere wird zwischen 67 und 135 kJ/mol angegeben.

3 Trialkylphosphanoxide $R_3P(O)$ 6 und Trialkylphosphane R_3P 7

(R= Alkyl)

Im Rahmen dieser Arbeit galt es neben dem Einfluß eines phosphorgebundenen Schwefelatoms, wie in den Trialkylphosphansulfiden **1**, auch die Auswirkungen eines Sauerstoffatoms bzw. eines freien Elektronenpaares auf das massenspektrometrische Zerfallsverhalten von Organophosphorverbindungen zu ermitteln. Hierzu wurden die Trialkylphosphanoxide **6** und die Trialkylphosphane **7** untersucht.

$R_3P(O)$ $\qquad\qquad$ R_3P

6 $\qquad\qquad$ 7

R	Me	Et	Pr	Bu
6,7	a	b	c	d

Beim Vergleich mit den Trialkylphosphansulfiden interessierte uns besonders, wie sich der Einfluß längerkettiger Alkylsubstituenten auf das Verhalten von $R_3P(O)$ auswirkt. Werden auch hier, wie bei den entsprechenden Verbindungen $R_3P(S)$, stets die kompletten Kohlenstoffketten abgegeben oder erfolgt die Fragmentierung auch innerhalb dieser Gruppierungen?

Das EI-Spektrum der Verbindung **6a**[87] ist in der Literatur ausführlich beschrieben, während für **6b**[88] nur der Basispeak angegeben wird. Die EI-Spektren von **7a**, **7b** und **7d** - über die in der Literatur bereits berichtet wurde[13-19] - bezogen wir ebenfalls in unsere Betrachtungen ein.

Alle Phosphanoxide bilden Molekülionen. $[Me_3PO]^{+\cdot}$ zerfällt hauptsächlich unter Abgabe von $CH_3^{\cdot}$[87]. **6b** zeigt ebenfalls noch ein relativ fragmentarmes Spektrum: Aus dem Molekülion werden C_2H_4 und $C_2H_5^{\cdot}$, in etwa gleichen Anteilen unter Bildung von $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ und $[Et_2PO]^{+}$, abgespalten, wobei das Signal für $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ den Basispeak darstellt. Im nächsten Schritt eliminieren beide Ionen dann erneut C_2H_4.

Deutlich fragmentreicher ist dagegen das Spektrum der Verbindung **6c** (vgl. Abb. 9 und Spektrenanhang). Abbildung 9 zeigt die wichtigsten Zerfallswege von **6c**.

Die Schreibweise der Ionen in den Fragmentierungsschemata gibt nicht deren Konstitution wieder.

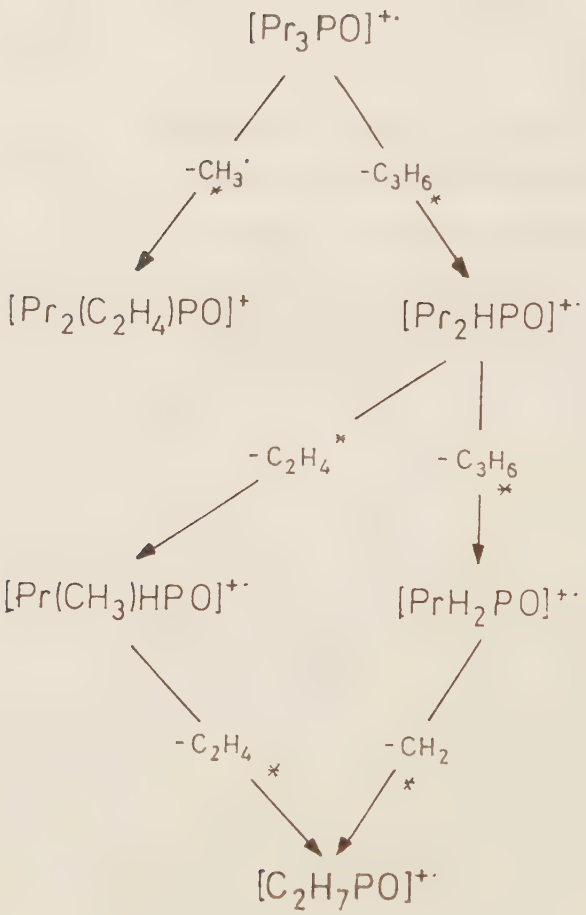
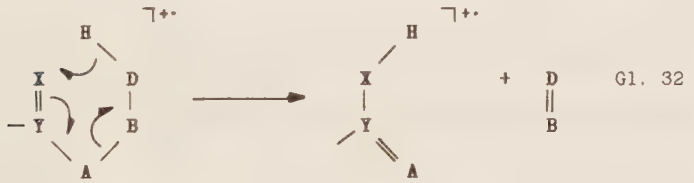


Abb. 9 Fragmentierungsschema von 6c

Den Basispeak im Spektrum von **6c** bildet das Signal für die Ionen $[Pr(CH_3)HPO]^{+\cdot}$, die aus dem Primärfragment $[Pr_2HPO]^{+\cdot}$ durch Bindungsbruch innerhalb einer Propylgruppe und H-Wanderung entstehen können. Dieser letzte Fragmentierungsschritt ist einer McLafferty-Umlagerung ähnlich. Allgemein bezeichnet man eine Wasserstoffumlagerung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand unter Beteiligung einer Doppelbindung als McLafferty-Umlagerung. Dabei wird ein H-Atom spezifisch aus einer γ-Position auf das doppeltgebundene Atom übertragen, unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung, gemäß:



(X= z.B. C,O,N; Y= C,S)

Im vorliegenden Fall entsprechen die gebildeten Ionen $[Pr(CH_3)HPO]^{+\cdot}$ zwar dem Produkt einer McLafferty-Umlagerung, da aber weder der Ursprung des Wasserstoffatoms aus einer γ-Position, noch die Frage, ob es zum Phosphor oder zum Sauerstoff wandert, eindeutig geklärt ist, sollte hier nur von

einer der McLafferty-Umlagerung ähnlichen Fragmentierung gesprochen werden.

Auch Tributylphosphanoxid **6c** besitzt ein fragmentreiches Spektrum mit einer Vielzahl von Ionen, entstanden durch Zerfallsreaktionen innerhalb der Butylgruppen, deshalb zeigt die Abbildung 10 nur die wichtigsten Zerfallswege. Bemerkenswert ist, daß laut Fragmentierungsschema aus $[(CH_3)_3PO]^{+\cdot}$ ein Neutralteilchen CH_2 abgespalten wird. Diese Art der Fragmentierung ist nämlich unter EI-Bedingungen aus energetischen Gründen sehr selten[89].

Anhand der Abbildungen 9 und 10 wird deutlich, daß bei den Phosphanoxiden die Anzahl der Fragmentierungswege mit zunehmender Länge der Alkylreste erheblich zunimmt.

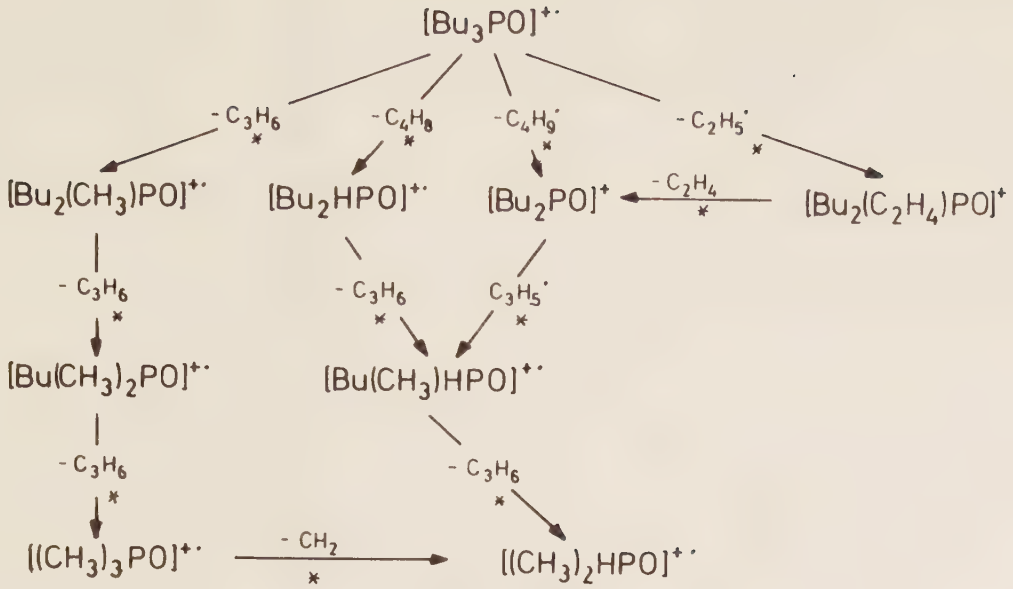


Abb. 10 Übersicht über die wichtigsten Fragmentierungswege von **6d**

Tab. 8 Isotopenkorrigierte Intensitäten der wichtigsten Fragmente in den EI-Spektren von **6**

	%Σ_{35}		
	6b	**6c**	**6d**
$[M]^{+\cdot}$	6.6	2.7	3.0
$[M - CH_3]^+$	-	6.2	0.4
$[M - C_2H_5]^+$	*	-	6.4
$[M - C_3H_6]^{+\cdot}$	-	*	1.4
$[R_2HPO]^{+\cdot}$	22.6	11.6	3.7
$[R_2PO]^+$	19.9	5.9	3.3
$[R(CH_3)HPO]^{+\cdot}$	-	13.8	6.8
$[RH_2PO]^{+\cdot}$	14.6	9.1	1.0
$[RHPO]^+$	16.6	1.4	1.5
$[R(CH_3)_2PO]^{+\cdot}$	-	1.4	5.3
$[(CH_3)_3PO]^{+\cdot}$	-	-	15.1
$[(CH_3)_2HPO]^{+\cdot}$	-	10.7	11.2
$[(CH_3)HPO]^+$	-	5.5	5.8
$[R(C_3H_7)PO]^+$	-	-	4.0
$[R(C_2H_6)PO]^{+\cdot}$	-	1.6	5.4
$[H_2PO]^+$	6.2	1.8	1.2

* entspricht den Ionen $[Et_2PO]^+$ bzw. $[Pr_2HPO]^{+\cdot}$

Die Schreibweise der gebildeten Ionen gibt nur deren Zusammensetzung, nicht ihre Konstitution wieder.

Auch die Trialkylphosphane bilden sämtlich Molekülionen. Trimethylphosphan **7a** zerfällt unter Abgabe einer Methylgruppe, und das Signal des so gebildeten Fragments $[Me_2P]^+$ stellt den Basispeak dar. Im nächsten Schritt entsteht unter Verlust von zwei weiteren Wasserstoffatomen ein Ion der Zusammensetzung $[C_2H_4P]^+$, das nochmals zwei H-Atome eliminiert. Triethylphosphan **7b** besitzt ebenfalls ein recht einfaches Spektrum. Sein Molekülion spaltet $CH_3^{\cdot}$ und C_2H_4 ab. Im Gegensatz zur Verbindung **6b** wird hier aber nicht der gesamte Alkylrest abgegeben. Zweimalige Etheneliminierung aus $[\mathbf{7b}]^{+\cdot}$ führt zu $[EtPH_2]^{+\cdot}$, dessen Signal Basispeak ist.

Die Trialkylphosphane **7c** und **7d** mit längerkettigen Alkylresten fragmentieren, ebenso wie die entsprechenden Trialkylphosphanoxide, zu einem großen Teil innerhalb der Alkylsubstituenten; ihre Spektren sind sehr fragmentreich und denen der Verbindungen **6c** und **6d** ähnlich (vgl. Abb. 11).

Den Basispeak im Spektrum von **7c** bildet das Signal für die Ionen $[Pr(CH_3)PH]^{+\cdot}$, die aus dem Primärfragment $[Pr_2HP]^{+\cdot}$ durch C_2H_4-Abspaltung entstehen. Eine weitere Etheneliminierung führt zu $[(CH_3)_2PH]^{+\cdot}$. In diesem EI-Spektrum ist wiederum ein sonst seltener CH_2-Verlust zu beobachten, und zwar aus $[M - 2C_3H_6]^{+\cdot}$ (vgl. Abb. 11).

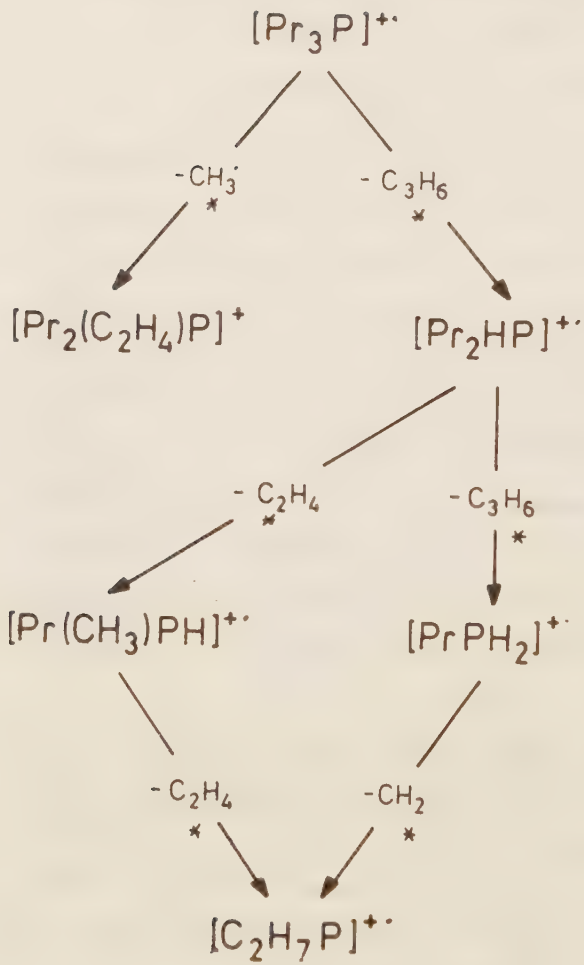


Abb. 11 Zerfallsschema von 7c

Das Molekülion von Tributylphosphan **7d** spaltet $C_2H_5^{\cdot}$, C_3H_6 und C_4H_8 ab. Ein Zerfallsweg ist die konsekutive C_3H_6-Abgabe, wobei $[Bu_2P(CH_3)]^{+\cdot}$, $[BuP(CH_3)_2]^{+\cdot}$ und $[(CH_3)_3P]^{+\cdot}$ auftreten. Das Signal für $[(CH_3)_3P]^{+\cdot}$ stellt den Basispeak. Alle aus dem Molekülion gebildeten Ionen zerfallen über eine Vielzahl konkurrierender Fragmentierungen innerhalb der Butylgruppen weiter, die, wie schon erwähnt, denen von $Bu_3P(O)$ ähnlich sind.

Die Tabelle 9 zeigt die Intensitäten der wichtigsten Fragmente der Verbindungen **7**.

Tab. 9 Isotopenkorrigierte Intensitäten der wichtigsten Fragmente in den EI-Spektren von 7

	%Σ_{35}			
	7a	**7b**	**7c**	**7d**
$[M]^{+\cdot}$	17.9	9.6	4.9	4.8
$[M - H]^{+}$	5.8	1.2	0.4	0.8
$[M - CH_3]^{+}$	*	4.2	4.8	-
$[M - C_2H_5]^{+}$	-	*	0.7	8.0
$[M - C_3H_6]^{+\cdot}$	-	-	*	2.0
$[R_2PH]^{+\cdot}$	-	17.5	9.1	5.4
$[R_2P]^{+}$	26.5	1.7	2.1	1.0
$[R_2P - 2H]^{+}$	19.0	-	-	-
$[R(CH_3)PH]^{+\cdot}$	-	-	12.1	8.2
$[R_2P - 4H]^{+}$	9.3	-	-	-
$[RPH_2]^{+\cdot}$	-	20.7	9.3	0.7
$[R(CH_3)_2P]^{+\cdot}$	-	-	1.5	7.1
$[RPH]^{+}$	-	12.6	3.2	2.3
$[(CH_3)_3P]^{+\cdot}$	**	-	-	19.8
$[(CH_3)_2PH]^{+\cdot}$	-	-	9.1	11.6
$[(CH_3)PH]^{+}$	-	-	2.9	1.1
$[R(C_3H_7)P]^{+}$	-	-	-	3.9
$[R(C_2H_6)P]^{+\cdot}$	-	-	1.8	6.7
$[PCH_2]^{+}$	13.9	2.9	2.5	0.8

* entspricht den Ionen $[Me_2P]^{+}$, $[Et_2P]^{+}$ bzw. $[Pr_2PH]^{+\cdot}$;

** entspricht $[7a]^{+\cdot}$.

Die Schreibweise der gebildeten Ionen gibt nur deren Zusammensetzung, nicht ihre Konstitution wieder.

3.1 Zur Konstitution einiger, in den EI-Massenspektren von R_3P 7 und $R_3P(O)$ 6, beobachteter Ionen

Die EI-Spektren der Trialkylphosphane zeigen ebenso wie diejenigen der Trialkylphosphanoxide eine Vielzahl von Fragmentionen, die durch Bindungsbrüche innerhalb der Alkylreste gebildet werden. Die entstehenden Ionen besitzen zwar die gleiche Masse, sollten sich aber aufgrund ihres unterschiedlichen Bildungsweges eindeutig im Aufbau des Kohlenstoffgerüstes unterscheiden. In diesem Kapitel wird daher über Strukturuntersuchungen an derartigen isomeren Radikalkationen berichtet.

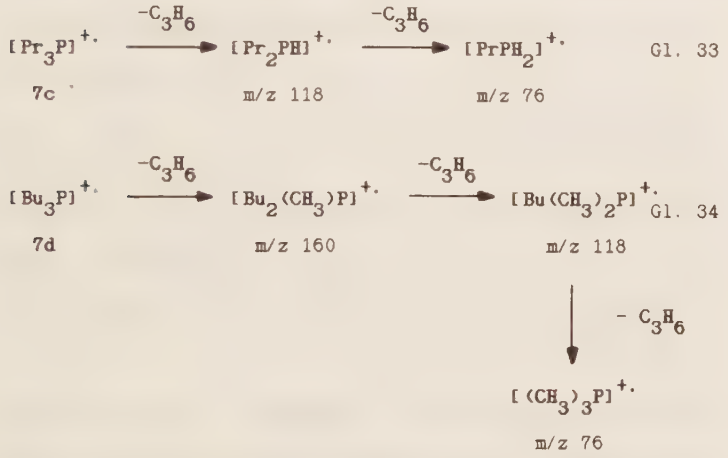
3.1.1 Trialkylphosphane 7

Für Ionen der Zusammensetzung $[C_2H_7P]^{+\cdot}$ (m/z 62), die auch in den Spektren der Trialkylphosphane mit großer Intensität auftreten, finden sich in der Literatur bereits Strukturuntersuchungen auf der Basis von CA-Massenspektren[90]. Demnach behalten die Molekülionen von $(CH_3)_2PH$ ihre Konstitution, während für die aus $CH_3PHC_6H_{13}$ gebildeten Ionen die Phosphoniumstruktur $[CH_2PH_2CH_3]^{+\cdot}$ angenommen wird. Sowohl die Molekülionen von Ethylphosphan als auch die Fragmente $[EtH_2P]^{+\cdot}$, entstanden durch Eliminierung von C_2H_4 aus Diethylphosphan, besitzen die Struktur $[CH_3CH_2PH_2]^{+\cdot}$ und enthalten demnach eine

intakte Ethylgruppe und trikoordinierten Phosphor. Im Gegensatz dazu wird für die aus den Phosphanen n-$C_6H_{13}PH_2$ und $C_3H_7CH(CH_3)PH_2$ erzeugten Ionen im ersten Fall die Struktur $[CH_2CH_2PH_3]^{+\cdot}$ und im letzteren die Form $[CH_3CHPH_3]^{+\cdot}$ angenommen. Beide enthalten also tetrakoordinierten Phosphor an den eine CH_2CH_2- bzw. CH_3CH-Gruppe gebunden ist.
Es wurde nun im Rahmen dieser Arbeit das Stoßaktivierungsspektrum von $[C_2H_7P]^{+\cdot}$, erhalten aus Et_3P, mit oben angegebenen Literaturdaten verglichen. Der Vergleich zeigte, daß diese Ionen in der Struktur $[CH_3CH_2PH_2]^{+\cdot}$ mit intakter Ethylgruppe und trikoordiniertem Phosphor vorliegen. Eine Isomerisierung unter Wasserstoffwanderung aus der Ethylgruppe ist aufgrund fehlenden CH_2-Verlustes und der untergeordeneten Intensität des Fragments C_2H_4 (m/z 28) auszuschließen.

Die aus $[Pr_3P]^{+\cdot}$ und $[Bu_3P]^{+\cdot}$ entstandenen Ionen der Zusammensetzung $[C_2H_7P]^{+\cdot}$ unterscheiden sich dagegen nicht nur in ihren CA-Spektren deutlich von den vorhergehenden, sondern bereits in den unimolekularen Zerfällen (s. Tab. 10, S. 91). Hier ergibt ein Vergleich mit den Literaturdaten[90], daß diese Ionen überwiegend in der Phosphoniumform $[CH_3PH_2CH_2]^{+\cdot}$ vorliegen. Es gibt keinen Hinweis auf Beteiligung von Strukturen, die Ethylgruppen enthalten.

Bei den intensiven Signalen für Radikalkationen der Zusammensetzung $[C_3H_9P]^{+\cdot}$ (m/z 76) in den Spektren der Trialkylphosphane handelt es sich einerseits um die der Molekülionen von Trimethylphosphan **7a**, andererseits um solche für Ionen, die nach den folgenden Fragmentierungsschemata entstehen:*



* In diesen Fragmentierungsschemata bleibt zunächst der Übersichtlichkeit wegen eine mögliche Isomerisierung durch Wasserstoffwanderung aus den Alkylsubstituenten an den Phosphor unberücksichtigt z.B. handelt es sich bei dem Radikalkation $[(CH_3)_3P]^{+\cdot}$ (m/z 76 Gl. 34) tatsächlich, wie später gezeigt wird, um ein Ion der Konstitution $[(CH_3)_2PH(CH_2)]^{+\cdot}$.

Aus Tabelle 11 (S. 92) geht hervor, daß im Ion $[7a]^{+\cdot}$ zum überwiegenden Teil eine Konstitution $[(CH_3)_3P]^{+\cdot}$ vorliegt, die dem neutralen Molekül entspricht. Geringe Anteile der Phosphoniumstruktur $[CH_2PH(CH_3)_2]^{+\cdot}$ sind aber nicht ganz auszuschließen, obwohl das Fragmention $[M-14]^{+\cdot}$ praktisch kaum Bedeutung hat. Die Spektren der aus den Molekülionen von Pr_3P **7c** und Bu_3P **7d** gebildeten Fragmente unterscheiden sich erwartungsgemäß deutlich. Erstere enthalten eindeutig eine Kohlenstoffkette gemäß einer Phosphoniumstruktur $[C_3H_6PH_3]^{+\cdot}$, wie Signale für m/z 42 (C_3H_6) und für den Verlust von CH_2 anzeigen. Hingegen liegen die Fragmente aus **7d** zwar auch in einer Phosphoniumstruktur, aber ohne Kohlenstoffkette gemäß $[(CH_3)_2PH(CH_2)]^{+\cdot}$, vor, ersichtlich aus dem intensiven Signal für die CH_2-Abgabe.

Die aus Triethylphosphan **7b** stammenden Ionen der Zusammensetzung $[Et_2PH]^{+\cdot}$ (m/z 90) zeigen keine Tendenz zur Isomerisierung unter Wasserstoffwanderung an den Phosphor und damit auch keine Phosphoniumstruktur. Dies geht aus dem Fehlen von Signalen für $[C_2H_4]^{+\cdot}$ (m/z 28) und für eine CH_2-Abspaltung hervor (vgl. Tab. 12, S. 93). Radikalkationen der gleichen Masse (m/z 90) erhält man auch aus **7c** :

$$[Pr_3P]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Pr_2PH]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [Pr(CH_3)PH]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 35}$$

7c m/z 118 m/z 90

Diese Fragmente enthalten, zumindest teilweise, Strukturformen mit tetrakoordiniertem Phosphor. Es ist allerdings nicht möglich, zwischen $[(C_3H_7)(CH_2)PH_2]^{+\cdot}$ und $[(C_3H_6)(CH_3)PH_2]^{+\cdot}$ zu unterscheiden.

Die CA-Spektren der Molekülionen des Triethylphosphans (m/z 118) und der aus **7c** (s. Gl. 35) und **7d** (s. Gl.34) generierten Ionen gleicher Masse unterscheiden sich deutlich voneinander. Während im Falle der Ethylverbindung die ursprüngliche Form mit trikoordiniertem Phosphor erhalten bleibt (es fehlen die Signale für das Fragment C_2H_4 (m/z 28) und für einen CH_2-Verlust), liegen die aus **7c** und **7d** gebildeten Radikalkationen wieder in Strukturen vor, in denen der Phosphor, zumindest teilweise, tetrakoordiniert ist. Es entsteht demnach $[(C_3H_6)(C_3H_7)PH_2]^{+\cdot}$, worauf das Fragment C_3H_6 (m/z 42) und die CH_2-Abspaltung hindeuten. Dagegen kann bei der Butylverbindung nicht zwischen $[(C_4H_9)(CH_2)PH(CH_3)]^{+\cdot}$ und $[(C_4H_8)(CH_3)_2PH]^{+\cdot}$ unterschieden werden.

Während aus Trimethyl- und Triethylphosphan gebildete Ionen Strukturen mit trikoordiniertem Phosphor bevorzugen, gewinnen

bei den aus Trialkylphosphanen mit längeren Alkylresten entstandenen Fragmenten Formen mit tetrakoordiniertem Phosphor an Bedeutung.

Die folgenden Tabellen 10-13 zeigen die aus den CA-Spektren erhaltenen Fragmentintensitäten.

Tab. 10 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_2H_7P]^{+\cdot}$ (m/z 62), gebildet aus $[\mathbf{7b}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{7c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{7d}]^{+\cdot}$

m/z	Et_3P	Pr_3P	Bu_3P
59	21.2	20.0	18.5
58	5.5	4.6	4.4
57	15.2	13.2	14.3
56	2.7	1.8	2.4
55	0.6	-	-
48	-	4.2	4.8
47	4.4	13.2	12.8
46	3.6	(100.0)*	(100.0)*
45	12.9	25.3	26.7
44	5.1	7.8	6.7
35	1.3	0.4	0.4
34	(100.0)*	0.2	0.9
33	3.4	1.4	1.5
32	2.3	1.0	1.3
31	1.5	1.0	1.1
29	13.1	-	0.4
28	2.1	-	-
27	5.1	2.6	3.0

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Tab. 11 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_3H_9P]^{+\cdot}$ (m/z 76), gebildet aus $[\mathbf{7a}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{7c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{7d}]^{+\cdot}$

m/z	Me_3P	Pr_3P	Bu_3P
73	4.2	6.1	(9.4)*
72	0.3	0.8	-
71	0.9	1.7	1.9
62	1.5	(16.5)*	(13.3)*
61	(100.0)*	(100.0)*	(100.0)*
60	(8.2)	(12.5)*	6.8
59	30.1	11.8	23.3
58	9.0	5.7	9.6
57	18.1	14.8	16.3
56	2.1	1.5	1.6
48	(0.7)*	(72.9)*	(4.9)*
47	7.8	11.8	13.1
46	3.3	4.4	4.9
45	12.0	10.0	13.8
44	2.7	3.2	2.8
43	-	(64.3)*	0.5
42	0.3	4.4	-
41	3.0	11.2	2.5
39	0.6	3.2	-
29	0.9	3.0	-
27	1.5	5.53	2.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfalle; * rel. Intensitaten in %

Tab. 12 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_4H_{11}P]^{+\cdot}$ (m/z 90), gebildet aus $[\mathbf{7b}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{7c}]^{+\cdot}$.

m/z	Et_3P	Pr_3P
76	-	0.9
75	11.3	4.6
74	0.3	2.0
73	2.6	3.3
72	0.5	1.7
71	1.0	1.7
63	-	1.5
62	(100.0)*	(100.0)*
61	(7.2)*	(13.8)*
60	8.7	1.5
59	25.6	10.1
58	10.0	2.4
57	10.7	4.9
56	1.0	0.3
55	1.5	1.7
49	-	4.1
48	-	10.0
47	2.8	6.5
46	1.5	5.3
45	5.4	8.9
43	-	7.3
42	-	2.0
41	3.3	10.0
39	-	2.6
34	3.8	-
29	7.2	2.1
27	2.6	3.2

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Tab. 13 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_6H_{15}P]^{+\cdot}$ (m/z 118), gebildet aus $[\mathbf{7b}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{7c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{7d}]^{+\cdot}$

m/z	Et_3P	Pr_3P	Bu_3P
104	-	0.9	2.6
103	10.2	(21.1)*	6.1
102	-	0.2	1.0
101	-	1.1	1.2
91	0.6	-	-
90	(100.0)*	(58.2)*	(3.0)*
89	14.8	4.6	(8.3)*
88	1.1	1.1	0.6
87	1.0	-	0.7
85	-	-	1.2
78	-	(0.9)*	-
77	-	(20.2)*	6.6
76	-	(100.0)*	(100.0)*
75	5.9	(14.4)*	9.5
74	1.5	5.6	2.2
72	-	1.8	-
71	-	1.5	-
69	-	1.6	-
63	0.4	1.1	2.3
62	12.6	9.6	14.4
61	19.2	6.9	15.2
60	3.4	1.2	2.0
59	7.3	3.2	5.8
58	2.7	1.2	1.9
57	2.7	1.7	2.6
55	2.1	1.1	3.8
49	-	2.0	0.4
48	0.2	10.3	1.6
47	2.1	6.6	2.5
46	0.2	1.5	1.6
45	2.5	3.2	2.6
43	1.0	11.9	0.9
42	0.2	2.3	0.3
41	2.7	10.4	3.8
29	2.3	0.7	2.0
27	1.3	1.2	0.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

3.1.2 **Trialkylphosphanoxide 6**

Die EI-Spektren der Trialkylphosphanoxide **6** zeigen sauerstoffhaltige Fragmente $[R_2HPO]^{+\cdot}$ und $[RH_2PO]^{+\cdot}$, deren Schwefelanaloga in den Spektren der Trialkylphosphansulfide $R_3P(S)$ nachgewiesen wurden. Aus dem in Tabelle 14 (S. 102) aufgelisteten CA-Spektrum des Ions $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ (m/z 106) geht hervor, daß bei ihm praktisch keine bzw. nur äußerst geringe Abspaltungen sauerstoffhaltiger Neutralteilchen, wie O, OH$^{\cdot}$ oder H_2O (Massendifferenzen 16-18u), auftreten, wobei darüber hinaus noch zu berücksichtigen wäre, daß es sich auch um die mehrstufige Abgabe von $CH_3^{\cdot}$ und Wasserstoff handeln könnte; denn in den Stoßaktivierungsmassenspektren der entsprechenden Ionen aus den Trialkylphosphanen **7** ($[Et_3P - C_2H_4]^{+\cdot}$) treten derartige Massendifferenzen ebenfalls auf. Folglich geht aus den Spektren der Trialkylphosphanoxide nicht hervor, ob die Wasserstoffatome bei der Alkeneleminierung an den Phosphor oder an den Sauerstoff gewandert sind.

Wie bereits im Falle der Trialkylphosphane **7**, beziehen sich die folgenden Strukturuntersuchungen auf Unterschiede im Kohlenstoffskelett der Alkylsubstituenten in Fragmenten gleicher Massenzahl.

In den EI-Spektren der Verbindungen **6b** und **6c** finden sich mit großer Intensität die Signale für Radikalkationen der Zusammensetzung $[C_4H_{11}PO]^{+\cdot}$ (m/z 106). Je nach Ausgangssubstanz gibt es für sie folgende Bildungswege:

$$[Et_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [Et_2HPO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl.36}$$

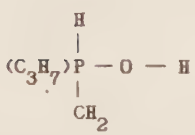
6b m/z 106

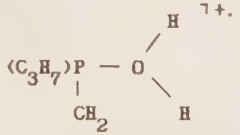
$$[Pr_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Pr_2HPO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [(CH_3)PrHPO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 37}$$

6c m/z 134 m/z 106

Das Auftreten von m/z 27 (C_2H_3) und m/z 29 (C_2H_5) im CA-Spektrum, die fehlenden Signale für m/z 28 (C_2H_4), sowie die Tatsache, daß nur $CH_3^{\cdot}$ aber kein CH_2 abgegeben wird, lassen bei den aus **6b** generierten Ionen auf intakte Ethylgruppen schließen. Signifikante Unterschiede dazu weist dagegen das Spektrum der Fragmente von **6c** auf. Bereits die unimolekularen Prozesse gleichen sich aufgrund zusätzlich auftretender Propenabgabe nicht, und die Intensität von m/z 29 ist im CA-Spektrum deutlich verringert. Zusammen mit dem fehlenden Signal fur m/z 42 deutet dies auf Vorliegen einer intakten Propylgruppe hin,

während das Vorhandensein einer Methylengruppe durch den Peak für einen CH_2-Verlust angezeigt wird. Wie bereits ausgeführt, kann wegen fehlender Abspaltung sauerstoffhaltiger Neutralteilchen nicht zwischen den möglichen Strukturen





unterschieden werden. Eine Isomerisierung innerhalb der Propylgruppe unter Bildung von $[(C_3H_6)(CH_3)H_2PO]^{+\cdot}$ ist nicht vollständig auszuschließen.

In den Spektren aller untersuchten Trialkylphosphanoxide sind, wie eingangs erwähnt, zu $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ analoge Radikalkationen $[C_2H_7PO]^{+\cdot}$ (m/z 78) vorhanden, die auf folgenden Wegen entstehen:

$$[Et_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [Et_2HPO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [EtH_2PO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 38}$$

6b m/z 106 m/z 78

$$[Pr_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Pr_2HPO]^{+\cdot} \xrightarrow{-2C_2H_4} [(CH_3)_2HPO]^{+\cdot} \quad Gl.39$$

6c m/z 134 m/z 78

$$[Bu_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_4H_8} [Bu_2HPO]^{+\cdot} \xrightarrow{-2C_3H_6} [(CH_3)_2HPO]^{+\cdot} \quad Gl.40$$

6d m/z 162 m/z 78

Aus Tabelle 15 (S. 103) geht deutlich hervor, daß aus **6b** stammende Ionen intakte Ethylgruppen besitzen, während Fragmentionen aus Tripropyl- und Tributylphosphanoxid Formen mit CH_2-Gruppierung bevorzugen:

Die EI-Spektren von **6c** und **6d** enthalten intensive Signale für Ionen der Zusammensetzung $[C_3H_9PO]^{+\cdot}$ (m/z 92), die folgendermaßen entstehen:

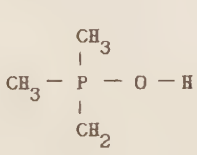
$$[Pr_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-2C_3H_6} [PrH_2PO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 41}$$

6c m/z 92

$$[Bu_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-3C_3H_6} [(CH_3)_3PO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 42}$$

6d m/z 92

Aus den CA-Spektren (vgl. Tab. 16, S. 104) ergibt sich dann, daß die aus **6c** erzeugten Radikalkationen als $[(C_3H_6)H_3PO]^{+\cdot}$ vorliegen, wobei über die Anordnung der H-Atome keine Aussage möglich ist, während für die aus **6d** gebildeten Ionen eine Struktur mit tetrakoordiniertem Phosphor wahrscheinlich ist:



Das CA-Spektrum der Molekülionen von Triethylphosphanoxid **6b** (m/z 134) (vgl. Tab.17, S. 105) wurde mit den Spektren der gemäß Gl. 43 und 44 erhaltenen Fragmentionen gleicher Masse verglichen:

$$[Pr_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Pr_2HPO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl.43}$$

6c m/z 134

$$[Bu_3PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Bu(CH_3)PO]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_3H_6} [Bu(CH_3)_2PO]^{+\cdot} \qquad \text{Gl.44}$$

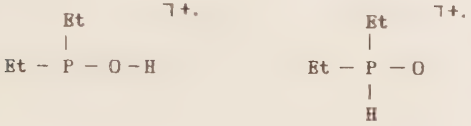
6d m/z 176 m/z 134

Erwartungsgemäß unterscheiden sich diese drei Spektren erheblich. $[\mathbf{6b}]^{+\cdot}$ entspricht in seiner Struktur **6b**. Im Falle der Propylverbindung liegen ebenfalls weitgehend intakte Alkylgruppen vor, während der Nachweis der Butylgruppe in den Fragmenten von **6d** nicht eindeutig ist. Ein Verlust von CH_2 deutet jedoch auf eine Wasserstoffwanderung aus den Alkylresten zum Phosphor oder zum Sauerstoff hin.

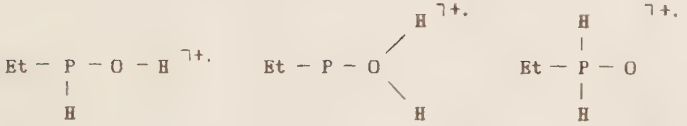
Zusammenfassend läßt sich sagen:

- Die aus $Et_3P(O)$ gebildeten Ionen $[M]^{+\cdot}$, $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PO]^{+\cdot}$ enthalten, wie die entsprechenden Ionen des Triethylphosphans und des Triethylphosphansulfids, intakte Alkylgruppen.
- Im Gegensatz zu Radikalkationen der Zusammensetzung $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ ist bei den Ionen $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ eine Unterscheidung zwischen der tri- und der tetrakoordinierten Form nicht möglich, wegen geringer Intensität der Signale für

den Verlust der sauerstoffhaltigen Neutralteilchen O, OH' und H_2O:



- Die Strukturen



für $[EtH_2PO]^{+\cdot}$ sind ebenfalls nicht zu unterscheiden.

- Sowohl bei den Phosphanoxiden $Pr_3P(O)$ **6c** bzw. $Bu_3P(O)$ **6d** als auch bei den entsprechenden tertiären Phosphanen R_3P finden Fragmentierungen unter Bildung von Substituenten C_nH_{2n} (n= 1,3,4) und H-Wanderung statt, die im ersteren Falle zum P oder O, bei den Phosphanen lediglich zum P erfolgen kann.

Die folgenden Tabellen 14-17 zeigen die aus den CA-Spektren erhaltenen Fragmentintensitäten.

Tab. 14 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_4H_{11}PO]^{+\cdot}$ (m/z 106), gebildet aus $[\mathbf{6b}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{10c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{6c}]^{+\cdot}$.

m/z	$Et_3P(O)$	$Et_2P(O)SPr$[a]	$Pr_3P(O)$
92	-	-	2.2
91	2.0	2.4	6.2
90	-	-	0.4
89	0.5	0.2	1.1
87	0.5	0.5	0.7
79	(1.0)*	(1.0)*	2.6
78	(100.0)*	(100.0)*	(100.0)*
77	(26.0)*	(38.1)*	4.4
76	9.6	7.8	-
75	3.3	3.6	1.5
73	2.5	3.4	4.0
65	-	-	2.9
64	-	-	(30.2)*
63	9.4	11.9	36.6
62	3.5	3.2	3.7
61	3.8	2.7	1.1
60	1.5	1.2	-
59	2.5	2.9	0.7
58	2.0	1.5	-
57	1.8	2.2	0.4
50	2.3	2.2	-
49	25.3	24.3	7.3
48	11.1	10.0	3.7
47	5.6	4.9	3.7
45	1.8	1.9	3.7
43	0.8	1.2	5.1
41	-	1.2	4.0
39	-	-	1.1
29	7.6	6.6	0.4
27	2.3	3.6	1.1

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in%

a) Dieses Spektrum wird in Kapitel IV.5.3 diskutiert.

Tab. 15 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_2H_7PO]^{+\cdot}$ (m/z 78), gebildet aus $[\mathbf{6b}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{10c}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{6c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{6d}]^{+\cdot}$

m/z	$Et_3P(O)$	$Et_2P(O)SPr$[a)]	$Pr_3P(O)$	$Bu_3P(O)$
64	-	-	10.8	13.0
63	3.5	3.9	(100.0)*	(100.0)*
62	1.6	1.2	11.1	9.4
61	0.8	0.7	3.6	3.3
60	1.1	1.5	0.3	0.6
59	2.9	3.4	4.6	3.9
58	1.3	2.2	2.0	2.8
57	3.5	3.6	4.6	5.0
50	17.1	16.3	-	0.6
49	26.7	24.3	32.7	27.6
48	20.0	19.2	7.2	9.7
47	5.1	6.8	10.8	10.8
46	-	-	1.3	1.7
45	2.4	2.9	9.5	8.0
29	7.7	7.3	0.3	1.4
28	1.1	1.5	-	-
27	3.7	4.4	0.7	1.1

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).
In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %
a) Dieses Spektrum wird in Kapitel IV.5.3 diskutiert.

Tab. 16 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_3H_9PO]^{+\cdot}$ (m/z 92), gebildet aus $[\mathbf{6c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{6d}]^{+\cdot}$

m/z	$Pr_3P(O)$	$Bu_3P(O)$
78	(4.3)*	(11.0)*
77	(41.1)*	(100.0)*
76	1.9	2.9
75	2.5	3.7
74	(4.2)	0.4
73	7.1	1.5
64	(100.0)*	8.0
63	30.9	36.5
62	2.8	3.3
61	-	2.9
59	-	2.2
58	-	1.8
57	1.9	2.6
50	2.2	-
49	12.4	14.6
48	7.7	5.8
47	4.3	4.0
46	0.3	1.8
45	3.7	4.7
43	11.7	-
42	1.5	-
41	6.8	0.7
39	1.9	-

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Tab. 17 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[C_6H_{15}PO]^{+\cdot}$ (m/z 134), gebildet aus $[\mathbf{6b}]^{+\cdot}$, $[\mathbf{6c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{6d}]^{+\cdot}$

m/z	$Et_3P(O)$	$Pr_3P(O)$	$Bu_3P(O)$
120	-	-	4.1
119	-	(23.2) *	1.8
118	-	-	0.8
117	-	1.2	-
107	2.6	-	-
106	(100.0) *	(61.0) *	7.0
105	6.0	1.5	(11.3) *
104	1.8	1.2	-
93	-	(1.9) *	6.4
92	1.8	(100.0) *	(100.0) *
91	-	(11.4) *	-
90	2.3	2.2	-
79	-	-	2.8
78	25.9	17.1	25.8
77	22.5	2.7	22.2
76	4.7	1.5	2.3
75	5.7	2.9	-
74	-	1.0	-
73	-	14.4	-
72	-	2.4	-
64	-	14.1	2.8
63	12.2	17.0	13.7
62	-	1.2	-
54	-	-	2.6
50	1.6	-	-
49	8.0	4.1	2.6
48	3.6	1.9	-
47	-	2.0	0.8
43	-	7.8	0.3
41	-	3.2	1.8
29	1.0	-	1.0

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

4 Vergleichende Betrachtung der Fragmentierung von Verbindungen $R_3P(X)$ (X= O, S, freies Elektronenpaar)

Abbildung 12 (S. 109) zeigt am Beispiel der propylsubstituierten Verbindungen $Pr_3P(X)$, daß sich die Trialkylphosphansulfide in ihrem Fragmentierungsverhalten signifikant von den entsprechenden Phosphanoxiden und Phosphanen unterscheiden. Sie besitzen sehr einfache Spektren und zerfallen, mit Ausnahme der Methylverbindungen, hauptsächlich durch Abspaltung der gesamten Kohlenstoffkette unter Wasserstoffwanderung. Ihre Spektren werden vom Molekülion und von den Ionen $[R_2P\text{-}SH]^{+\cdot}$ sowie $[RH_2PS]^{+\cdot}$ (Gemisch aus $[RHP\text{-}SH]^{+\cdot}$ und $[RP\text{-}SH_2]^{+\cdot}$) bestimmt (vgl. Kap. IV.1.1). Trotz der längerkettigen Alkylreste im Tripropyl- und Tributylphosphansulfid fällt das Fehlen von Fragmentierungen **innerhalb** dieser Gruppen auf, die in den Spektren der entsprechenden Trialkylphosphanoxide **6c** und **6d** und der Trialkylphosphane **7c** und **7d** Ursache intensiver Signale sind. Die Verbindungen **6** und **7** fragmentieren außerdem noch unter Abgabe der kompletten Kohlenstoffgerüste, wobei die Radikalkationen $[R_2HPO]^{+\cdot}$ und $[RH_2PO]^{+\cdot}$ bzw. $[R_2HP]^{+\cdot}$ und $[RH_2P]^{+\cdot}$ gebildet werden, ein Vorgang, der allerdings mit zuzunehmender Kettenlänge der Alkylreste klar an Bedeutung verliert. Bei der Fragmentbildung sind Wasserstoffwanderungen aus

den Alkylsubstituenten zu beobachten, die bei den Phosphanen zu Strukturen mit tetrakoordiniertem Phosphor führen, während für die Phosphanoxide, wie in Kap. IV.3.1.2 erwähnt, keine Aussage über die Koordinationszahl des Phosphors möglich ist, da unklar bleibt, ob der Phosphor oder der Sauerstoff das Wanderungsziel darstellt. In beiden Fällen enthalten die betreffenden Fragmentionen jedoch neben intakten Alkylgruppen C_nH_{2n+1} noch Substituenten der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n} (n= 1,3,4).

Die Fragmente der Trialkylphosphane und der Trialkylphosphanoxide sind ähnlich zusammengesetzt. Bis auf einige Intensitätsunterschiede gleichen sich die Spektren, unter Berücksichtigung des Massenunterschiedes von 16u, wie in ähnlicher Weise bereits für t-$Bu_2HP(O)$ und t-Bu_2PH berichtet[91].

Obwohl für $R_3P(O)$ und $R_3P(S)$ ähnliche Bindungsverhältnisse formuliert werden, wobei neueren Untersuchungen zufolge die P-Chalkogenbindung bei ihnen zutreffender durch die Resonanzformen

$$\rightarrow P-\bar{O} \qquad \text{und} \qquad \rightarrow P \equiv O|$$

beschrieben werden soll[92] (im ersteren Fall ist die Dreifachfachbindung jedoch etwas stärker beteiligt), beobachtet man bemerkenswerte Unterschiede im Fragmentierungsmuster. Dies könnte auf die unterschiedlichen Ionisierungsenergien von

Sauerstoff (I=13.61),[93] und Schwefel (I=10.36)[93] zurückzuführen sein. Während letztere der des Phosphors (I=10.48)[93] ähnelt, liegt erstere deutlich höher. Demzufolge kann die Ladung in den Phosphansulfiden über Phosphor und Schwefel stabilisiert werden, während sie in den Oxiden vermehrt am Phosphor anzunehmen ist, so daß dadurch andere Zerfallswege energetisch begünstigt werden. Für diese Annahme spricht ebenfalls die Tatsache, daß Phosphane - für die es sinnvoll ist, die Ladung am Phosphor zu formulieren - ein ähnliches Zerfallsverhalten wie Phosphanoxide zeigen.

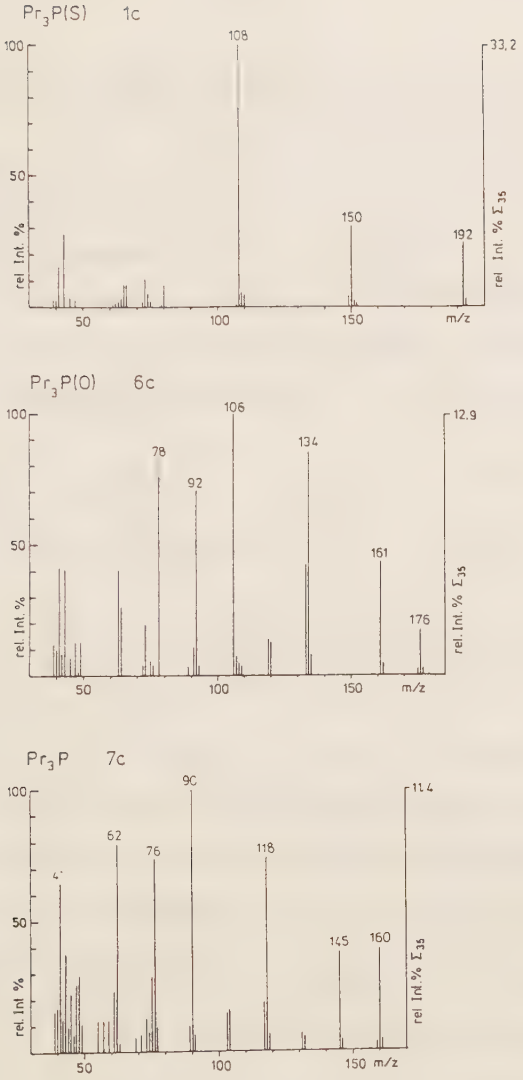


Abb. 12 EI-Massenspektren von 1c, 6c und 7c

5 Diethylthio- und Diethyldithiophosphinsäurealkylester

$Et_2P(X)YR$ (X,Y= O,S; R= Alkyl)

In die Untersuchungen über den Einfluß des an den Phosphor gebundenen Chalkogens S oder O auf das massenspektrometrische Zerfallsverhalten wurden auch die Phosphinsäureester obiger allgemeiner Formel einbezogen. Die Variation der beiden Chalkogenatome führt zu folgenden Verbindungstypen:

$Et_2P(S)SR$	$Et_2P(S)OR$	$Et_2P(O)SR$	$Et_2P(O)OR$
8	9	10	11

R	Me	Et	Pr	Bu
8,9,10,11	a	b	c	d

Sie verfügen über tetraedrischen Phosphor und über Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylgruppen. Diese Strukturmerkmale findet man bei zahlreichen physiologisch aktiven Organophosphorverbindungen, so z.B. bei den Organophosphorsäure- und Phosphonsäureestern. Daher war es auch unter analytischen Aspekten interessant zu überprüfen, ob die Verbindungen der Struktur 8-11 massenspektrometrisch unterscheidbar sind.

Über das Fragmentierungsverhalten von Diethylphosphinsäurealkylestern **11** wurde bereits berichtet[22]: Danach spalten diese Ester in einem ersten Schritt (R - 2H) unter Bildung von $[Et_2PO_2H_2]^+$ ab, vorausgesetzt R ist längerkettig als der Ethylsubstituent am Phosphor. Konkurrierend findet eine (OR - H)-Eliminierung aus $[M]^{+\cdot}$ statt, die zu Ionen $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ führt. Weitere intensive Signale werden für die Ionen $[Et_2PO]^+$ und $[EtHPO_2]^{+\cdot}$ beobachtet.

5.1 Diethyldithiophosphinsäurealkylester $Et_2P(S)SR$ 8

In Tabelle 18 (S. 116) sind die Intensitäten der wichtigsten Fragmentionen in den EI-Spektren der Diethyldithiophosphinsäurealkylester $Et_2P(S)SR$ **8** aufgelistet.

Alle Verbindungen **8** bilden Molekülionen, deren Intensität mit zunehmender Kettenlänge von R abnimmt und zeigen - mit Ausnahme des Methylesters **8a** - ein ähnliches Zerfallsverhalten. Das Signal für das Molekülion $[8a]^{+\cdot}$ bildet den Basispeak, und im ersten Fragmentierungsschritt entsteht $[EtHPS_2Me]^{+\cdot}$ unter C_2H_4-Verlust. Der weitere Zerfall erfolgt durch Abspaltung der verbleibenden Ethylgruppe und Bildung von $[HPS_2Me]^+$. Die Herkunft eines außerdem auftretenden Ions $[Et_2PS]^+$ kann

aus den Zerfällen metastabiler Ionen nicht geklärt werden. Es könnte durch Eliminierung von SMe$^{\cdot}$ entweder direkt durch Spaltung der P-SMe-Bindung oder über einen zweistufigen Prozeß (also zunächst Abgabe von Me$^{\cdot}$ und danach von S) entstehen. $[Et_2PS]^+$ verliert im weiteren Verlauf $C_2H_3^{\cdot}$ und C_2H_4.

Die Eliminierung von C_2H_4 aus einer P-gebundenen Ethylgruppe spielt offensichtlich nur noch im Falle des Ethylester **8b** eine gewisse Rolle, denn beim Zerfall der deuterierten Verbindung **8b** - $Et_2P(S)SC_2D_5$ - ist die Bildung von $[M - C_2D_4]^{+\cdot}$ (6,4%) gegenüber der von $[M - C_2H_4]^{+\cdot}$ (2,9%) bevorzugt. Dagegen zeigen die Ester **8c** und **8d** im ersten Schritt nur Fragmentierungen innerhalb der SR-Gruppe und zerfallen bis auf diesen Unterschied nach dem gleichen Schema (vgl. Abb. 13) wie der Ethylester **8b**.

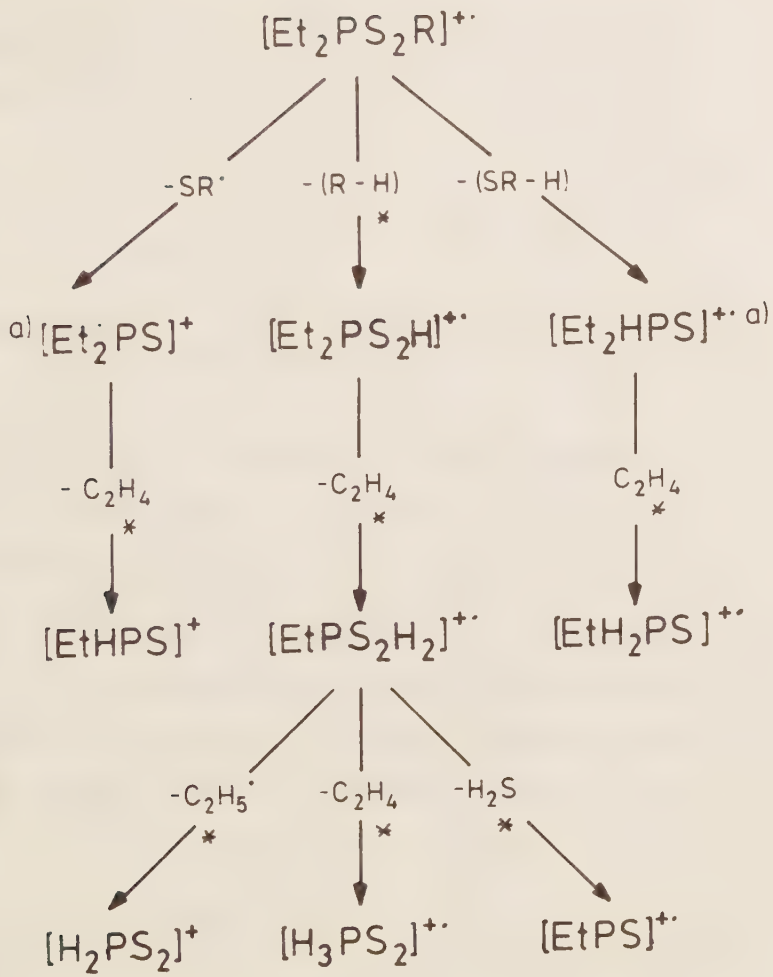
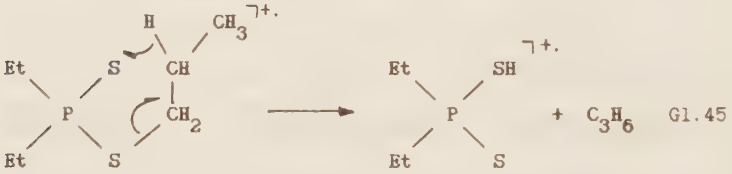


Abb. 13 Fragmentierungsschema der Verbindungen 8b - 8d

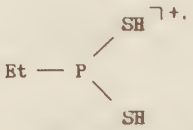
a) vgl. dazu Text

Nach Abb. 13 wird zunächst unter Wasserstoffwanderung das entsprechende Olefin aus der Esterfunktion abgegeben; dabei entsteht das Säurekation $[Et_2PS_2H]^{+\cdot}$, dessen Bildung über eine McLafferty-Umlagerung erklärt werden könnte:



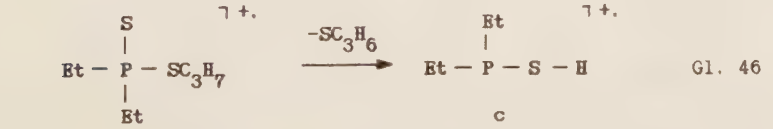
Gl.45

Der weitere Verlust von C_2H_4 aus dem Säureion führt zur Spezies $[EtPS_2H_2]^{+\cdot}$. Um Hinweise auf die Struktur dieser Ionen zu erhalten, wurden die aus der Diethyldithiophosphinsäure $Et_2P(S)SH$ unter Ethenabspaltung gebildeten Fragmente der gleichen Bruttozusammensetzung[21] untersucht. Die CA-Spektren dieser Ionen unterschiedlicher Genese - aus dem Ester bzw. aus der Säure - beweisen deren gleiche Struktur, ohne daß jedoch eindeutige Aussagen über die Anordnung der Wasserstoffatome möglich sind. Die Struktur



erscheint aber wahrscheinlicher als eine, bei der ein Schwefelatom keinen Wasserstoff trägt. Für diese Annahme spricht ebenfalls die von Harrison et. al[94] aus Auftrittspotentialmessungen für protonierte Carbonsäuren gefundene Struktur $[RC(OH)_2]^+$, die auch mittels Stoßaktivierungsmassenspektrometrie bestätigt wurde[95].

Die Spektren aller Verbindungen 8 enthalten intensive Signale für Radikalkationen $[Et_2PSH]^{+\cdot}$ (m/z 122), deren Herkunft aus den Zerfällen metastabiler Ionen nicht zu klären war. Aus 8c generierte Fragmentionen besitzen die gleiche Struktur, wie die aus $Et_3P(S)$ gebildeten (vgl. CA-Spektren Tab. 2 S. 42 und Tab. 20 S. 124). Vorhandene Unterschiede in ihren CA-Spektren sind im Falle der Ester auf Beeinflussung durch intensive Ionen m/z 121 zurückzuführen, die sich trotz kleiner Zwischenbildblende nicht vollständig ausblenden ließen. Die Fragmentierung erfolgt wieder unter Reduktion der Koordinationszahl des Phosphors von vier nach drei:



Gl. 46

Da die CA-Spektren der Ionen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94) (Tab.21 S. 125) im wesentlichen denen von $[Et_3PS - 2C_2H_4]^{+\cdot}$ und

$[Et_2HPS - C_2H_4]^{+\cdot}$ entsprechen (s. Tab. 4 S. 53), kann für sie ebenfalls eine Mischung der unkonventionellen Strukturen e $[EtHPSH]^{+\cdot}$ und f $[EtPSH_2]^{+\cdot}$ angenommen werden (vgl. Kap. IV.1.1.2).

Bemerkenswert ist, daß den Spektren sämtlicher untersuchter Ester kein Hinweis auf Fragmentierungen innerhalb der Alkylsubstituenten entnommen werden kann. Es werden stets nur die vollständigen Kohlenstoffketten eliminiert.

Tab. 18 Intensitäten charakteristischer Fragmente in den EI-Spektren von $Et_2P(S)SR$ **8a - 8d**

	%Σ_{40}			
	8a	**8b**	**8c**	**8d**
$[M]^{+\cdot}$	14.0	8.6	5.4	2.8
$[M - C_2H_4]^{+\cdot}$	9.7	-	-	-
$[M - (R - H)]^{+\cdot}$	-	8.5*	10.3	11.5
$[HPS_2R]^{+}$	6.1	-	-	-
$[EtPS_2H_2]^{+\cdot}$	-	8.0	17.5	18.6
$[Et_2PSH]^{+\cdot}$	2.6	7.2	4.8	5.2
$[Et_2PS]^{+}$	5.0	4.2	4.2	5.2
$[EtH_2PS]^{+\cdot}$	5.7	12.3	9.4	9.0
$[H_2PS]^{+}$	5.0	5.6	5.0	4.5
$[PS]^{+}$	11.0	7.5	5.3	4.2

Die Schreibweise gibt nicht die Konstitution der Ionen wieder.
* nicht getrennt nach Eliminierung von C_2H_4 aus Et-P bzw. Et-Estergruppe

5.2 Diethylthiophosphinsäure-(O)-alkylester $Et_2P(S)OR$ 9

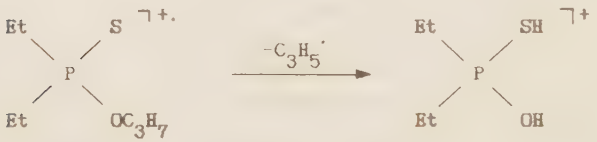
Alle Spektren der Diethylthiophosphinsäure-(O)-alkylester $Et_2P(S)OR$ **9** enthalten Signale für Molekülionen, deren Intensität auch hier mit zunehmender Kettenlänge des Substituenten abnimmt. Das Spektrum des Methylesters **9a** unterscheidet sich wieder deutlich von denen der anderen Ester (vgl. Tab. 19 S. 123).

$[\mathbf{9a}]^{+\cdot}$ zerfällt unter Abgabe von $C_2H_5^{\cdot}$ und C_2H_4, wobei letzteres bevorzugt abgegeben wird. Die entstandenen Ionen $[EtPSOMe]^+$ und $[EtHPSOMe]^{+\cdot}$ eliminieren im nächsten Fragmentierungsschritt C_2H_4, $C_2H_5^{\cdot}$, C_2H_6 oder S.

Der Ethylester **9b** spaltet zunächst C_2H_4 ab. Der anschließende Zerfall unter OC_2H_4-, C_2H_4- oder $OH^{\cdot}$- Verlust deutet daraufhin, daß analog zu **8b** Fragmentierungen der Ethylgruppen am Schwefel und am Phosphor konkurrieren. Ein Vergleich der Zerfälle metastabiler Ionen und der CA-Spektren von Molekülionen der Diethylthiophosphinsäure $Et_2P(S)OH$ mit denen entsprechender Ionen des Esters $[\mathbf{9b} - C_2H_4]^{+\cdot}$ erhärtet diese Annahme. Während $[\mathbf{9b} - C_2H_4]^{+\cdot}$ unimolekular $OC_2H_3^{\cdot}$ und OC_2H_4 verliert, wird eine derartige Fragmentierung bei der zugrundeliegenden Säure nicht beobachtet. Offensichtlich sind im Falle des Esters neben Ionen $[Et_2PSOH]^{+\cdot}$ auch solche mit

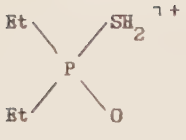
OEt-Gruppierung zu berücksichtigen, da die Stoßaktivierungsspektren ebenfalls signifikante Unterschiede zeigen.
Die beiden möglichen α-Spaltungen, namlich Abgabe von OEt bzw. von C_2H_5 besitzen keine Bedeutung, wohl aber erfolgt die Abspaltung von OC_2H_4 unter Wasserstoffwanderung und Bildung von $[Et_2HPS]^{+\cdot}$.

Die Verbindungen 9 eliminieren dann (R - 2H), wenn R längerkettig ist als der am Phosphor gebundene Ethylsubstituent. Bei dieser Art der Fragmentierung handelt es sich um eine "doppelte Wasserstoffwanderung", bei der das protonierte Säurekation $[Et_2PSOH_2]^+$ entsteht:

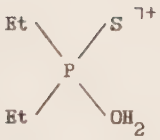


Gl. 47

Derartige doppelte H-Wanderungen findet man auch bei Carbonsaureestern[89]. Sie führen, wie schon erwähnt, zu $[RC(OH)_2]^+$ [94]. Für die Ionen $[Et_2PSOH_2]^+$ lassen sich zusätzlich zu der oben angegebenen Form noch zwei weitere tautomere Strukturen formulieren:



und



Aufgrund zweier Wanderungsziele für die Wasserstoffatome und fehlender Referenzionen ist in diesem Fall aber keine Aussage möglich, welche der drei Strukturen bevorzugt wird. Plausibel erscheint auch hier der Strukturvorschlag $[Et_2P(OH)(SH)]^+$, den von Harrison[94] untersuchten Carbonsäureestern entsprechend.

Die Verbindungen **9c** und **9d** zerfallen nach dem in Abb. 14 dargestellten Fragmentierungsmuster. In beiden Spektren stellt das Signal des protonierten Säureions den Basispeak. Mit zunehmender Kettenlänge überwiegt die doppelte H-Wanderung deutlich gegenüber der (R - H)-Abspaltung (McLafferty Umlagerung).

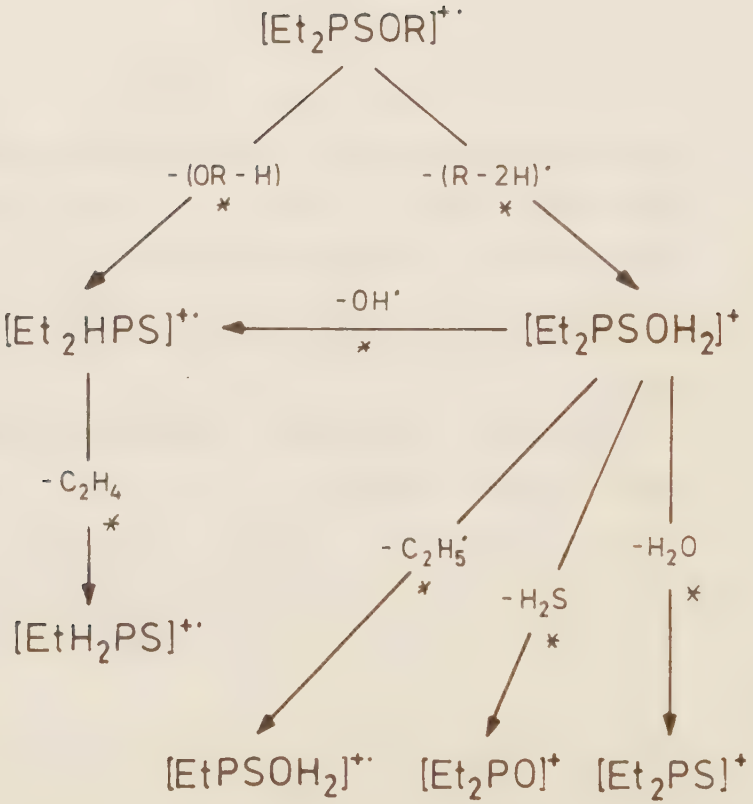
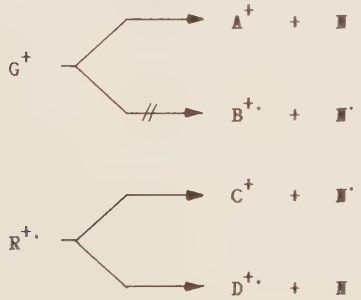


Abb. 14 Fragmentierungswege von **9c** und **9d**

Bemerkenswert ist die Abgabe von $C_2H_5^{\cdot}$ aus $[Et_2PSOH_2]^+$, die zu einem intensiven Signal für $[EtPSOH_2]^{+\cdot}$ führt. Diese Fragmentierung stellt, ebenso wie die $OH^{\cdot}$-Abspaltung aus $[Et_2PSOH_2]^+$, eine Ausnahme von der "even-electron-rule" dar, die besagt, daß ein Ion mit gerader Elektronenzahl (G^+) stabiler ist als ein radikalisches Ion ($R^{+\cdot}$) und deshalb nur Neutralteilchen mit gerader Elektronenzahl abspaltet[96]. Danach sollten nur folgende Fragmentierungen auftreten:



Gl. 48

Von diesem recht nützlichen Konzept zur Erklärung und qualitativen Voraussage von Fragmentierungen wurden jedoch, besonders bei aromatischen und metallorganischen Verbindungen, in der letzten Zeit immer mehr Ausnahmen gefunden[97]. Offensichtlich sind auch Thioorganophosphorverbindungen in der Lage, radikalische Elektronenanordnungen gut zu stabilisieren.

Eine thermische Isomerisierung der Thioform $Et_2P(S)OR$ zur Thiolform $Et_2P(O)SR$ ist auszuschließen, da selbst bei unterschiedlichen Quellentemperaturen keine Änderung des Fragmentierungsmusters auftritt und auch nach mehrstündigem Erhitzen der Verbindung auf 150°C im ^{31}P-NMR keine Anzeichen für eine derartige Umlagerung sichtbar werden. Bei den Thiophosphorsäure-O,O,O-trialkylestern ist dagegen, wie bereits erwähnt, eine Umwandlung zu den Thiophosphorsäure-O,O,S-triakylestern zu beobachten.

Die im Spektrum von **9c** beobachteten Ionen $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 122) besitzen, wie das CA-Spektrum zeigt (vgl. Tab. 20 S. 124 mit Tab.2 S.42), offensichtlich die gleiche Struktur wie die bei **1b** und **8c** gefundenen Fragmente. Abweichungen dieses CA-Spektrums von dem des Ions $[Et_3PS - C_2H_4]^{+\cdot}$ sind - ebenso wie bei **8c** - durch Überlagerung des intensiven Signals bei m/z 121 zu erklären. Auch bei den aus **9c** resultierenden Fragmenten $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94; vgl. Tab. 21 S. 125 mit Tab. 4 S. 53) handelt es sich demnach wiederum um ein Gemisch der Strukturen **e** $[EtHPSH]^{+\cdot}$ und **f** $[EtPSH_2]^{+\cdot}$ (vgl. S. 52).

Tab. 19 Intensitäten $\%\Sigma_{40}$ der wichtigsten Fragmente in den EI-Spektren von $Et_2P(S)OR$ **9a** - **9d**

	$\%\Sigma_{40}$			
	9a	**9b**	**9c**	**9d**
$[M]^{+\cdot}$	14.1	11.5	7.6	5.3
$[EtHPSR]^{+\cdot}$	18.4	-	-	-
$[HPSOR]^{+\cdot}$	14.1	-	-	-
$[M - (R - 2H)]^{+}$	-	0.2	12.5	27.2
$[M - (R - H)]^{+\cdot}$	-	6.8*	0.8	0.9
$[Et_2HPS]^{+\cdot}$	0.5	6.3	7.0	2.3
$[Et_2PS]^{+}$	0.8	2.6	6.0	6.6
$[EtPSOH_2]^{+\cdot}$	-	4.9	8.9	6.5
$[EtPSOH]^{+}$	-	9.2	4.4	3.5
$[EtH_2PS]^{+}$	3.2	14.9	6.3	6.3
$[H_2POS]^{+}$	-	5.8	3.1	2.3

Die Schreibweise der Ionen gibt nicht deren Konstitution wieder.

* nicht getrennt nach Eliminierung von C_2H_4 aus Et-P bzw. Et-Estergruppe

Tab. 20 CA-Massenspektren von $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 122), gebildet aus $[8c]^{+\cdot}$ und $[9c]^{+\cdot}$.

m/z	$Et_2P(S)SR$	$Et_2P(S)OR$
95	1.0	1.0
94	(100.0)*	(100.0)*
93	(9.0)*	(17.0)*
92	10.3	13.9
91	1.4	1.9
89	2.8	5.0
87	1.7	1.9
79	5.0	5.4
78	2.5	2.5
77	2.2	2.2
67	1.1	0.9
66	6.4	6.3
65	27.8	31.5
64	6.1	6.0
63	13.9	10.1
62	0.3	0.3
61	5.8	3.8
60	3.1	1.9
59	3.6	2.5
58	3.1	1.6
57	3.1	1.3

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

Tab. 21 CA-Massenspektren von Radikalkationen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94), gebildet aus $[\mathbf{8c}]^{+\cdot}$ und $[\mathbf{9c}]^{+\cdot}$:

m/z	$Et_2P(S)SR$	$Et_2P(S)OR$
79	1.7	1.8
78	1.3	0.2
77	2.4	1.6
75	1.9	1.1
67	0.6	-
66	(100.0)*	(100.0)*
65	(74.5)*	(42.9)*
64	(54.7)*	(47.8)*
63	21.2	22.2
61	6.1	7.5
60	19.7	28.2
59	8.1	10.6
58	6.8	7.8
57	6.8	6.7
45	5.3	4.9
44	1.5	0.8
29	5.7	4.7
27	2.8	2.2

Intensitäten in % bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; * rel. Intensitäten in %

5.3 Diethylthiophosphinsäure-(S)-alkylester $Et_2P(O)SR$ 10

Ein Vergleich der Spektren von Diethylthiophosphinsäure-(S)-alkylestern $Et_2P(O)SR$ **10** zeigt, daß sie, mit Ausnahme von **10a** in ähnlicher Weise fragmentieren (vgl. Tab. 22 S. 130).

Das Molekülion $[\mathbf{10a}]^{+\cdot}$ spaltet C_2H_4 und $C_2H_5^{\cdot}$ unter Bildung von $[EtHPSOMe]^{+\cdot}$ und $[EtPOSMe]^{+}$ ab. Im Gegensatz zum Diethylthiophosphinsäure-(O)-methylester **9a**, bei dem die beiden α-Spaltungsmöglichkeiten des Molekülions - die Bildung der Fragmentionen $[M - Et]^{+}$ und $[M - OCH_3]^{+}$ - keine Bedeutung besitzen, stellt im Spektrum von **10a** das Signal für $[M - Et]^{+}$ den Basispeak. Auch $[M - SCH_3]^{+}$ tritt mit großer Intensität auf, neben $[M - SCH_2]^{+\cdot}$. Beide zerfallen unter Ethyl- und Ethen-Verlust weiter.

Die Ester **10b-10d** hingegen fragmentieren folgendermaßen (vgl. Abb. 15):

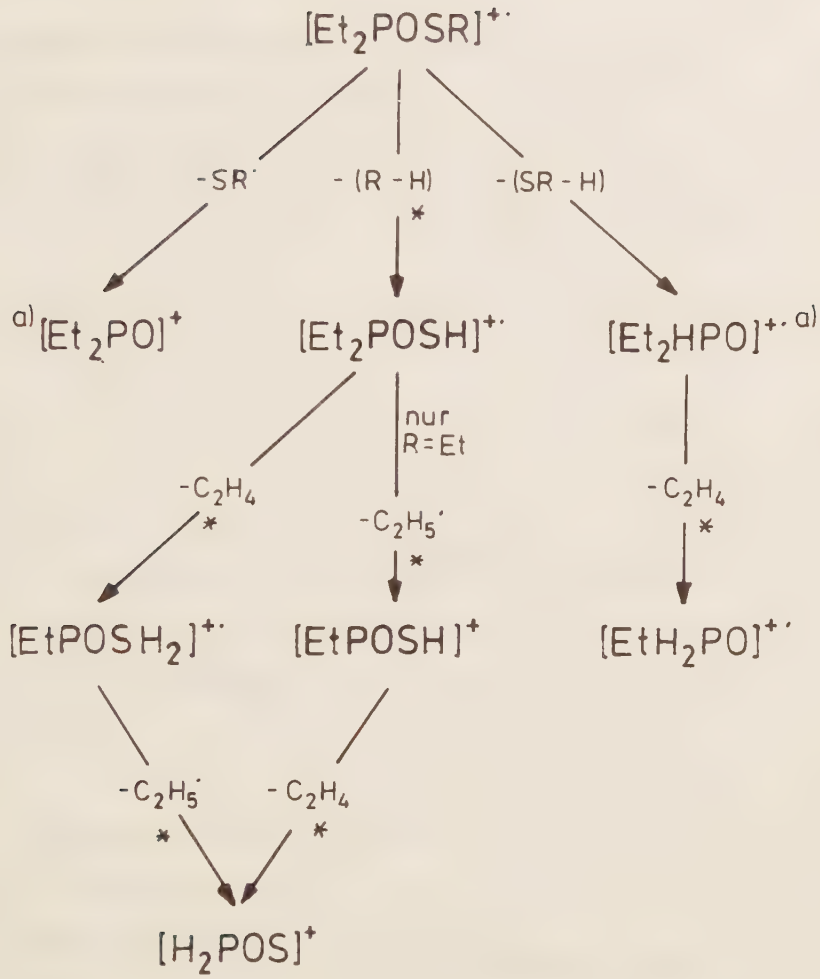
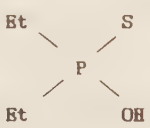


Abb. 15 Fragmentierungsschema von 10b - 10d

a) vgl. Text

Eine der drei Möglichkeiten für den ersten Zerfallsschritt ist auch hier wieder eine (R - H)-Eliminierung, die als McLafferty-Umlagerung formuliert werden kann (s. S. 77). Hierbei wird das entsprechende Säureion gebildet. Dieses sollte demnach die folgende Struktur



besitzen, die auch im neutralen Zustand gemäß der Thio-Thiol-Tautomerie bei weitem überwiegt[69]:

Gl. 49

Die CA-Spektren vom Molekülion der Diethylthiophosphinsäure und von $[\mathbf{10c}-C_3H_6]^{+\cdot}$ sind zwar identisch, da aber $SH^{\cdot}$-, $OH^{\cdot}$- und S-Verlust auftritt, kann eine teilweise Isomerisierung - unter 1,3-H-Wanderung vom Sauerstoff zum Schwefel und Bildung von $[Et_2P(O)SH]^{+\cdot}$ - nicht ausgeschlossen werden, weil

Schwefel häufig das bevorzugte Wanderungsziel bei massenspektrometrischen Wasserstoffwanderungen ist.

Den Basispeak in den Spektren von **10b-10d** bildet das Signal für Fragmentionen $[Et_2HPO]^{+\cdot}$. Sie können aus dem Molekülion entweder durch direkte (SR - H)-Abgabe oder über einen mehrstufigen Zerfallsprozeß entstehen, was allerdings aus den unimolekularen Zerfällen metastabiler Ionen nicht zu klären war. In den Spektren von **10b-10d** sind weiterhin Signale für die Ionen $[Et_2PO]^{+}$ vorhanden, entstanden aus $[M]^{+\cdot}$ entweder durch direkten SR'-Verlust oder durch einen mehrstufigen Prozeß.

Die charakteristischen Ionen $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PO]^{+\cdot}$ der Ester **10** mit P(O)-Gruppe sind strukturell identisch mit den aus $Et_3P(O)$ entstandenen (vgl. CA-Spektren Tab. 14, 15 S.102 u. 103).

Tab. 22 Intensitäten $\%\Sigma_{40}$ der wichtigsten Fragmente in den Spektren von **10a - 10d**

	$\%\Sigma_{40}$			
	10a	**10b**	**10c**	**10d**
$[M]^{+\cdot}$	8.1	4.2	2.3	3.5
$[EtHPSOR]^{+\cdot}$	10.1	-	1.0	-
$[EtPSOR]^{+}$	11.4	-	0.6	2.7
$[HPSOR]^{+}$	9.9	-	-	-
$[M - (R - H)]^{+\cdot}$	-	7.7	8.6	10.7
$[EtPSOH_2]^{+\cdot}$	-	6.6	10.9	11.4
$[EtPSOH]^{+}$	2.4	14.2	11.2	7.2
$[Et_2HPO]^{+\cdot}$	9.1	15.3	15.4	13.6
$[Et_2PO]^{+}$	8.1	5.3	5.6	4.9
$[EtH_2PO]^{+\cdot}$	5.2	7.7	6.3	3.8
$[EtHPO]^{+}$	8.2	5.6	4.9	3.8

Die Schreibweise der gebildeten Ionen gibt nicht deren Konstitution wieder.

5.4 Vergleichende Betrachtung zur Fragmentierung der Ester $Et_2P(X)YR$ (X,Y= O,S; R= Alkyl)

Die Spektren der Estertypen **8**, **9**, und **10** $Et_2P(X)YR$ (X,Y= O,S) unterscheiden sich deutlich (vgl. Abb. 16 S. 133).

Die Ester mit OR-Gruppe (**9** und **11**[22]) spalten aus ihrem Molekülion (R - 2H) ab, wenn R > Et - dem Substituenten am Phosphor - ist. Sie bilden dabei unter doppelter Wasserstoffwanderung die protonierte Säure $[Et_2PXOH_2]^+$.

Hingegen eliminieren die Ester mit einer SR-Gruppe im ersten Fragmentierungsschritt (R - H) unter einfacher Wasserstoffwanderung: es entsteht das freie Säurekation $[Et_2PXSH]^{+\cdot}$.
Aus der Bildung der protonierten Säure oder des Säurekations kann demnach **eindeutig auf das Vorliegen einer OR- bzw. SR-Gruppe im Ester geschlossen werden**, und zwar unabhängig von der Art des Chalkogens X.

Unterscheidungskriterium und damit Identitätsmerkmal für das Vorliegen einer Phosphoryl- P(O) oder Thiophosphorylgruppe P(S) ist das Auftreten signifikanter Fragmentionen $[Et_2HPX]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PX]^{+\cdot}$, die auf folgendem Wege entstehen:

$$[M]^{+\cdot} \xrightarrow{-(YR - H)} [Et_2HPX]^{+\cdot} \xrightarrow{-C_2H_4} [EtH_2PX]^{+\cdot} \qquad \text{Gl. 50}$$

Die Spektren der Ester mit P(S)-Gruppe (**8** und **9**) zeigen Signale für die Fragmente $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ (m/z 122) und $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ (m/z 94), die derjenigen mit P(O)-Gruppen (**10**) dagegen für $[Et_2HPO]^{+\cdot}$ (m/z 106) und $[EtH_2PO]^{+\cdot}$ (m/z 78).

Aufgrund ihres völlig unterschiedlichen Fragmentierungsverhaltens ist also eine eindeutige Unterscheidung der Verbindungen $Et_2P(X)YR$ möglich: **Aus den Fragmentionen $[Et_2HPX]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PX]^{+\cdot}$ kann eindeutig das Chalkogen X in der P(X)-Gruppe erkannt werden, während aus der Art der Primärfragmentierung der Estergruppe YR auf Y geschlossen werden kann (vgl. Abb. 16 S. 133 und Tab. 23)**[98].

Tab. 23 Intensitäten der charakteristischen Ionen in den Spektren von **8c**, **9c**, **10c**

	%Σ_{40}		
	8c	**9c**	**10c**
$[M - (R - H)]^{+\cdot}$	10.8	0.8	8.6
$[M - (R - 2H)]^{+\cdot}$	-	12.5	1.0
$[Et_2HPS]^{+\cdot}$	4.6	7.0	-
$[EtH_2PS]^{+\cdot}$	9.7	6.3	-
$[Et_2HPO]^{+\cdot}$	-	-	15.4
$[EtH_2PO]^{+\cdot}$	-	-	6.3

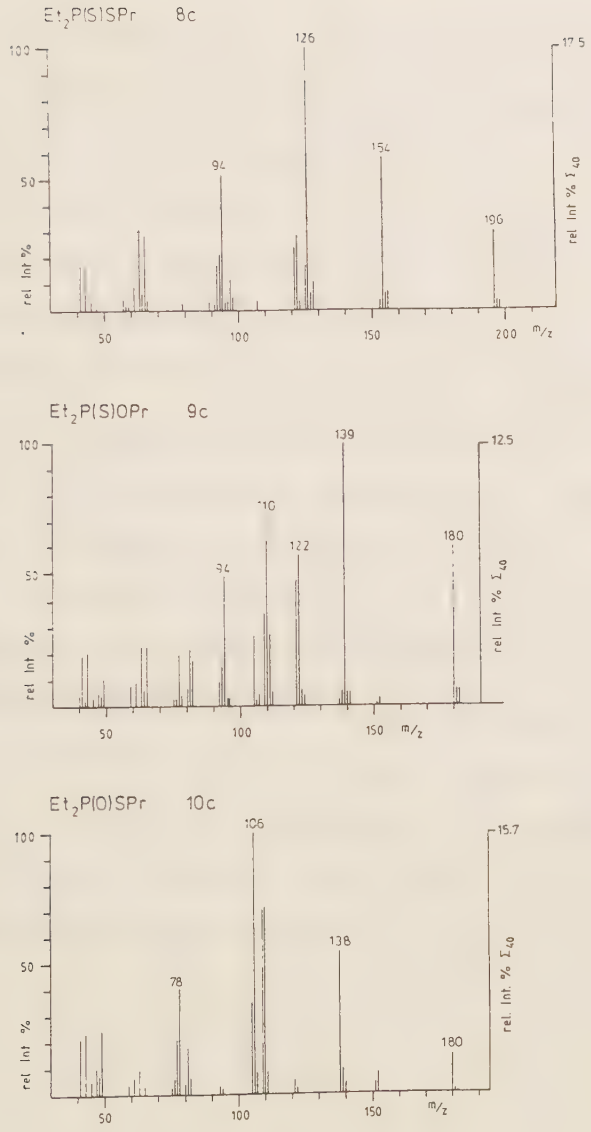


Abb. 16 EI-Massenspektren von 8c, 9c und 10c

Thiophosphorsäuretrialkylester $(EtO)_2P(X)YAmyl$ (X,Y=O,S) zeigen[20], in Abhängigkeit von den Chalkogenatomen X und Y, Unterschiede im massenspektrometrischen Zerfallsverhalten, ebenso wie die von uns vermessenen Thiophosphinsäurealkylester. Aus den dort auftretenden Fragmenten können die YR- und die P(X)-Gruppe aber nicht eindeutig charakterisiert werden.

Interessant ist auch ein Vergleich des Fragmentierungsverhaltens der Phosphinsäurealkylester $R_2P(X)YR'$ mit dem der entsprechenden Carbonsäureester $RC(X)YR'$ (R,R'= Alkyl; X,Y= S,O). Für $R_2P(O)OR'$[22,99] und $RC(O)OR'$[100,101] ergeben sich Analogien. Die Molekülionen eliminieren jeweils (R' - 2H) unter doppelter H-Wanderung, die Alkeneleminierung verliert mit zunehmender Länge des Alkylrestes R' an Bedeutung.

Die Primärfragmentierungen der Dithiophosphinsäurealkylester gleichen denen der entsprechenden Dithiocarbonsäureester $RC(S)SR'$[102]. Aus $[M]^{+\cdot}$ wird Alkenverlust beobachtet. Da zu Vergleichszwecken nur Daten für Ester aromatischer Dithiocarbonsäuren zur Verfügung stehen[102], könnten die Unterschiede beim weiteren Zerfall durch die Arylreste hervorgerufen werden, die häufig ein anderes Fragmentierungsverhalten bewirken als Alkylgruppen.

Thiophosphinsäure-O- bzw. -S-Alkylester **9** und **10** unterscheiden sich hingegen in ihrem massenspektrometrischen Verhalten von dem der Thiocarbonsäureester RC(S)OR` und RC(O)SR` (R=Me,Aryl; R`=Alkyl). Zwar zeigen die beiden letzten auch deutlich differierende EI-Spektren[103-106], aber eine Unterscheidung zwischen C(O)- und C(S)-Gruppierung anhand signifikanter Fragmente ist nicht immer eindeutig möglich. Außerdem wurden massenspektrometrisch induzierte Umlagerungen des Typs

Gl. 51

beobachtet, für die es bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Thiophosphinsäureestern **9** keine Analogien gibt.

V Experimenteller Teil

1 Zur Massenspektrometrie

1.1 Massenspektrometrische Meßtechnik

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte, wenn nicht anders angegeben, mit einem Gerät 311 A der Fa. Varian MAT, Bremen. Die Proben gelangten über den Direkteinlaß in den Ionenquellenraum. Flüssige Substanzen wurden als Aktivkohleverreibungen eingeführt, hergestellt durch Vermischen einer Mikrospatelspitze Aktivkohle mit einem Tropfen Substanz. Die für die Messung sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen verwendete Aktivkohle wurde zuvor einen Tag im Vakuum ausgeheizt und unter Argon gehandhabt.

Folgende Bedingungen gelten für die Aufnahme der **EI-Massenspektren** (EI-Quelle): Ionisierungsenergie: 70 eV; Emission: 60 µA; Ionenquellentemperatur: 145-195°C; Ionenbeschleunigungsspannung: 3 kV; SEV-Spannung: 1,75 kV; Breite der Zwischenbildblende 2 mm. Die zur Erreichung eines ausreichenden Ionenstromes jeweils erforderliche Probentemperatur ist im Spektrenanhang angegeben. Der lineare Massendurchlauf betrug 25 u/s. Die Registrierung der Spektren erfolgte mit einem Galvanometerschreiber der Fa. Siemens Typ Oscillofill

LVB auf UV-Papier der Firmen Kodak (Linagraph direct print Papier) bzw. Agfa-Gevaert (Oscilloscript D). Der Papiervorschub betrug 4 cm/s.

B/E-Spektren wurden mit einer Varian "Metascan-Einheit" aufgenommen. Folgende Aufnahmebedingungen wichen hier von den oben angegebenen ab: Emission: 600 µA; SEV-Spannung: 2.25 kV; linearer Massendurchlauf 10 u/s .

DADI-Spektren wurden mit einer Durchlaufgeschwindigkeit der Ablenkspannung des elektrischen Sektorfeldes von 1,5 V/s und Registrierung durch einen Kompensationsschreiber PM 8202 der Fa. Philips gemessen. Der Papiervorschub betrug 320 mm/min. Die Messung erfolgte mit kleiner Zwischenbildblende (0.4 mm). Die $T_{0.5}$-Werte wurden aus DADI-Spektren bestimmt und nach Gleichung 20 (S. 28) berechnet. Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte aus drei Messungen. Die Abweichung beträgt $\pm$ 1meV.

Fur die **Stoßaktivierungs-Spektren** diente Helium als Stoßgas im ersten feldfreien Raum. Der zu untersuchende Peak wurde durch das Stoßgas auf 50% seiner ursprünglichen Höhe reduziert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch "Linked Scans" (B/E-Spektren) unter den oben angegebenen Bedingungen mit kleiner Zwischenbildblende. Bei der Vermessung von Referenzionen wurde auf eine gleiche Totalionenstromintensität geachtet. Die

angegebenen Intensitätswerte sind Durchschnittswerte aus 18 Messungen. Alle Messungen sind an mindestens zwei Tagen durchgeführt und mehrfach reproduziert worden.

Massenfeinbestimmungen wurden durch "peak-matching" bei einer Auflösung des Gerätes $m/\Delta m \approx 10000$ (10% Tal) durchgeführt. Die Abweichungen der gemessenen zu den berechneten Werten waren stets kleiner als 1 mu (s. Anhang).

Im Arbeitskreis von J. K. Terlouw, Institut für Analytische Chemie der Universität Utrecht, wurden mit einem Gerät ZAB-2F der Firma Vacuum Generators die Neutralisations-Reionisationsmassenspektren aufgenommen und auch Reproduktionen einiger anderer Spektren durchgeführt. Die Energieabhangigkeit der Stoßaktivierungsmassenspektren wurde durch Vergleich der Spektren von in der Quelle bzw. aus metastabilen Zerfällen generierten Ionen überprüft.

Die Messung der **CA-Spektren im zweiten feldfreien Raum** erfolgte mit dem ZAB-2F unter folgenden Bedingungen: Ionenbeschleunigungsspannung: 8 kV; Elektronenenergie: 70 eV; Quellentemperatur: 125 °C. Als Stoßgas diente Helium bei einem Druck von 5×10^{-7} mb. Die **Neutralisations-Reionisations-Spektren** wurden ebenfalls unter den oben angegebenen Bedingungen gemessen; zusätzlich galt: Ablenkelektrode: 300 V; Druck in Zelle I: Xe, 9×10^{-7} mb und in Zelle II: He, 5×10^{-7} mb.

Die MNDO-Rechnungen wurden mit dem Programm MNDOC, W. Thiel "Modified Neclect of Diatomic Overlap with Electron Correlation (TR-445Version), QCPE-Nr. 438, von Herrn W. Kückelhaus, Universität Düsseldorf, durchgeführt.

1.2 . Spektrenauswertung

Die im Text bzw. in Tabellen angegebenen m/z-Werte der EI-Spektren beziehen sich jeweils auf das Hauptisotop. Die Intensitäten der einzelnen Ionen setzen sich aus der Summe aller Isotopenbeiträge zusammen, sind isotopenkorrigiert und, wenn nicht anders vermerkt, in Prozent - bezogen auf den relativen Anteil am Totalionenstrom $\%\Sigma_{35}$ - angegeben. Im Spektrenanhang ist das vollständige Spektrum aufgelistet. Die Intensitäten sind hier in % bezogen auf den Basispeak (rel. Int.) angegeben.

Die Intensitäten der durch Zerfälle metastabiler Ionen entstandenen Fragmente beziehen sich auf den Basispeak (rel. Int. in %). Derartig bewiesene Fragmentierungen sind mit (*) gekennzeichnet.

Die Intensitätsangaben in den Stoßaktivierungs-Spektren sind auf den Totalionenstrom bezogen. Unimolekulare Zerfälle wurden hierbei von der Normierung ausgenommen und sind in Klammern angegeben.

2 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

2.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Herstellung der Verbindungen 1 - 7 erfolgte unter inerten Bedingungen (Schutzgas: Argon oder nachgereinigter Stickstoff). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften getrocknet und von Luftsauerstoff befreit.
Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte (geschlosssene Röhrchen) sind nicht korrigiert.
Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

^{31}P-NMR — HX-90R, Bruker Physik, 90 MHz; die Messungen erfolgten in 10 mm Röhrchen mit externem Standard (D_2O); die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85%ige H_3PO_4 (positives Vorzeichen für Tieffeldverschiebung); es gilt folgende Abkürzung: s= Singulett

C,H-Analyse — Perkin-Elmer Analyser 263

2.2 Darstellung der Verbindungen

Die Ausgangsverbindungen wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften synthetisiert:

$Et_2P(S)P(S)Et_2$ [107]
$Et_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ [108]
$Pr_2P(S)P(S)Pr_2$ [107]
$(CH_3O)_2HP(O)$ [111]
$Pr_2P(S)Br$ [107]
$Et_2P(S)OH$ [109]
Et_2PCl [110]
$Et_2P(S)Br$ [107]

Trialkylphosphansulfide 1

Das entsprechende Phosphan wurde aufgeschwefelt [52,112]. Trimethylphosphansulfid **1a** wurde von der Firma Ventron bezogen.

Verbindung		Sdp. °C/mb	Schmp.	$^{31}P-\{^1H\}$ δ_P [ppm] (10% in CH_2Cl_2) (s)
$Et_3P(S)$	**1b**		94.5-95.5	54.6
$Pr_3P(S)$	**1c**	81/0.1		47.5
$Bu_3P(S)$	**1d**	130/0.7		48.5

Diethylthiophosphinigsäurealkylester 2

Die Darstellung erfolgte aus Et_2PCl und dem entsprechenden Thioalkohol in trockenem Ether[113].

Verbindung	Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^1H\}$ δ_P [ppm] (s)
Et_2PSEt **2a**	47/7	36.1 (10% in CH_2Cl_2)
Et_2PSPr **2b**	70/9.5	37.9 (pur)

Sekundäre Phosphansulfide 3

Die Verbindungen wurden durch alkalische Spaltung von Tetraalkyldiphosphindisulfiden erhalten[114,115].

Verbindung	Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^1H\}$ δ_P [ppm] (pur), (s)
$Et_2P(S)H$ **3a**	57/0.9	31.8
$Pr_2P(S)H$ **3b**	61/0.3	22.8

Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester 4

Die Umsetzung von Thiophosphorsäurechlorid mit Natriummethanolat ergibt **4**[116].

Sdp.: 73°C/27mb $^{31}P-\{^1H\}$ (pur) δ_P = 73.0 ppm (s)

Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester 5

Durch Reaktion von Phosphorigsäuredimethylester mit Phosphorpentasulfid wurde **5** erhalten[117].

Sdp.: 55°C/12mb $^{31}P-\{^{1}H\}$ (pur) δ_P = 73.3 ppm (s)

Trialkylphosphanoxide 6

Die entsprechenden Phosphane wurden mit H_2O_2 bzw. im Falle von **6c** mit HNO_3 oxidiert[118,119].

Verbindung		Sdp°C/mb	$^{31}-P\{^{1}H\}$ δ_P [ppm] (10% in CH_2Cl_2) (s)
$Et_3P(O)$	**6b**	75/0.5	50.5
$Pr_3P(O)$	**6c**	90/0.2	43.1
$Bu_3P(O)$	**6d**	137/1	47.7

Trialkylphosphane 7

Nach bekannten Literaturvorschriften wurden die entsprechenden Alkylgrignardverbindungen mit PCl_3 umgesetzt[120]. $[Me_3PAgJ]_4$ wurde von der Firma Aldrich bezogen. Bei einer Probentemperatur von 40°C läßt sich daraus direkt Me_3P **7a** erhalten.

Verbindung		Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^{1}H\}$ δ_P [ppm] (pur), (s)
Et_3P	**7b**	126-127	-19.9
Pr_3P	**7c**	41/1.1	-34.7
Bu_3P	**7d**	66/0.9	-32.9

Diethyldithiophosphinsäuralkylester 8

Zur Darstellung wurde $Et_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ mit dem jeweiligen Alkylhalogenid umgesetzt[108,113,121]. Die Synthese der deuterierten Verbindung erfolgte analog dazu aus C_2D_5Br.

Verbindung		Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^{1}H\}$ δ_P [ppm] (15% in $CHCl_3$) (s)
$Et_2P(S)SMe$	**8a**	63/0.3	81.7
$Et_2P(S)SEt$	**8b**	106/3	80.4
$Et_2P(S)SPr$	**8c**	81/0.3	80.6
$Et_2P(S)SBu$	**8d**	88/0.3	80.4
$Et_2P(S)SC_2D_5$		53/0.07	80.1

Diethylthiophosphinsäure-O-alkylester 9

10g $R_2P(S)Br$ werden mit 40ml des entsprechenden absoluten Alkohols 2h am Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum uber eine Vigreux-kolonne fraktioniert[107,122,123].

Verbindung		Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^{1}H\}$ δ_P[ppm] (10 % in $CHCl_3$) (s)
$Et_2P(S)OMe$	**9a**	45/0.3	109.1
$Et_2P(S)OEt$	**9b**	60/0.3	106.4
$Et_2P(S)OPr$	**9c**	54/0.07	106.3
$Et_2P(S)OBu$	**9d**	75/0.07	106.3

C - H - Analysen

Verbindung		% C gef.	% C ber.	% H gef.	% H ber.
$Et_2P(S)OEt$	**9b**	43.41	43.46	9.10	9.46
$Et_2P(S)OBu$	**9d**	49.46	49.46	10.25	9.86

Diethylthiophosphinsäure-S-alkylester 10

Die Synthese erfolgte aus $Et_2P(S)OK$ und dem entsprechenden Alkylhalogenid in absolutem Ethanol[121-124].

Verbindung		Sdp. °C/mb	$^{31}P-\{^{1}H\}$ δ_P [ppm] (10 % in $CHCl_3$) (s)
$Et_2P(O)SMe$	**10a**	46/0.01	65.6
$Et_2P(O)SEt$	**10b**	51/0.05	65.6
$Et_2P(O)SPr$	**10c**	71/0.03	65.3
$Et_2P(O)SBu$	**10d**	70/0.01	65.3

Diethyldithiophosphinsäure

Die Säure wurde gemäß Literaturvorschriften synthetisiert[125]. Zur Vermesssung gelangte jedoch ihr Ammoniumsalz, das beim Einleiten von Ammoniakgas in eine benzolische Lösung der Säure erhalten wird. Bei einer Probentemperatur von 25°C erhält man daraus direkt die freie Säure.

VI Zusammenfassung

Organophosphorverbindungen haben u. a. als Pestizide, flammhemmende Substanzen und Öladditive eine weitreichende industrielle Bedeutung erlangt. Die vorliegende Arbeit soll nun einen Beitrag zur Massenspektrometrie und damit zur Analytik dieser Stoffklasse liefern. Anhand der einfachen Modellsubstanzen des Typs $R_2P(X)R'$ (R= Alkyl, MeO; R'= H, Alkyl, OR, SR; X= S, O, freies Elektronenpaar) wurde systematisch der Einfluß von phosphorgebundenem Chalkogen (Sauerstoff oder Schwefel) bzw. dessen Fehlen (freies Elektronenpaar) auf das Fragmentierungsverhalten untersucht. Hierbei zeigte sich folgendes:

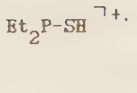
Trialkylphosphansulfide $R_3P(S)$ (R= Et, Pr, Bu) ergeben sehr einfache Spektren in denen Fragmente dominieren, die durch ein- bzw. zweifache Alkenabspaltung aus dem Molekülion resultieren. **Fragmentierungen innerhalb der Alkylsubstituenten sind nicht zu beobachten.** Im Gegensatz hierzu sind die Spektren der entsprechenden Trialkylphosphanoxide $R_3P(O)$ und der Trialkylphosphane R_3P deutlich fragmentreicher, bedingt durch **zusätzliche Bindungsbrüche innerhalb der Alkylsubstituenten.**

Isomere Diethylthiophosphinsäureester $Et_2P(S)OR$ und $Et_2P(O)SR$ bzw. Diethyldithiophosphinsäureester $Et_2P(S)SR$ lassen sich

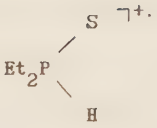
aufgrund ihres unterschiedlichen Zerfallsverhaltens eindeutig unterscheiden. Das Chalkogen der P(X)-Gruppe tritt in den Fragmentionen $[Et_2HPX]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PX]^{+\cdot}$ (X= O,S) auf und kann daran erkannt werden. Aus der Art der Primärfragmentierung der YR-Gruppe, nämlich Abspaltung von Alken im Falle von SR-Gruppierung bzw. (R - 2H)-Verlust bei Vorliegen einer OR-Gruppierung, kann auf Y geschlossen werden.

Bei Verbindungen mit der P(S)-Gruppe findet man stets sehr intensive Signale für die Fragmente $[R_2HPS]^{+\cdot}$ und $[RH_2PS]^{+\cdot}$ (R= Et, Pr, Bu), deren Strukturen (im Sinne von Konstitution) am Beispiel von $[Et_2HPS]^{+\cdot}$ und $[EtH_2PS]^{+\cdot}$ aufgeklärt wurden. Hierzu wurden neben Elektronenstoßionisations-Massenspektren hauptsächlich Stoßaktivierungs-Massenspektren und die Beobachtung unimolekularer Zerfälle metastabiler Ionen herangezogen.

Es zeigte sich, daß das Radikalkation $[Et_2HPS]^{+\cdot}$, für das die beiden tautomeren Formen **c** und **d** denkbar sind, dann ausschließlich in der Struktur **c** vorliegt, wenn es aus $Et_3P(S)$ unter Ethenabgabe und Wasserstoffwanderung entstanden ist.



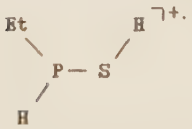
c



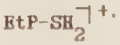
d

Das Molekülion der Verbindung $Et_2HP(S)$, das die gleiche Zusammensetzung besitzt, stellt hingegen ein Gemisch von **c** und **d** dar. $[Et_2PSH]^{+\cdot}$ in Form **c** besitzt insofern eine "unkonventionelle" Struktur, als das entsprechende Neutralteilchen ausschließlich in der Struktur **d** vorliegt. MNDO-Rechnungen[67] zufolge ist im Falle der Ionen die Form **c** thermodynamisch begünstigt. Diese Bevorzugung der Struktur mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Bindung wurde auch für die Ionen $[(MeO)_2PSH]^{+\cdot}$ bestätigt.

Die Radikalkationen $[EtH_2PS]^{+\cdot}$, deren neutrale Analoga unbekannt sind, erwiesen sich als Gemisch der beiden Strukturen **e** und **f**:



e



f

Sie entstehen u. a. auch durch ein- bzw. zweimalige Ethenabspaltung aus den Verbindungen $Et_2HP(S)$ und $Et_3P(S)$. MNDO-Rechnungen[67] ergeben für **e** und **f** ähnlich große Bildungsenthalpien. Struktur **f** läßt sich als Addukt von H_2S an das Ethylphospinideniumion formulieren, so daß mit dem Radikalkation $[EtPSH_2]^{+\cdot}$ die Palette der bereits in der Literatur bekannten unkonventionellen "Radikalion-Dipolkomplexe" $[CH_2\text{-}XH]^{+\cdot}$ (X= OH, SH, NH_2, Halogen) erweitert wird.

In den Spektren der Trialkylphosphane R_3P und der Trialkylphosphanoxide $R_3P(O)$ ist jeweils eine Vielzahl von Fragmenten gleicher Massenzahl zu beobachten. Aus den Stoßaktivierungsmassenspektren geht hervor, daß sich diese Ionen jedoch in ihren Kohlenstoffgerüsten deutlich unterscheiden. Fragmentionen, die aus Phosphanen und Phosphanoxiden mit längerkettigen Alkylsubstituenten (R= Pr, Bu) hervorgegangen sind, enthalten neben intakten Alkylgruppen C_nH_{2n+1} (n= 1,2,3,4) auch Substituenten der Zusammensetzung C_nH_{2n} (n= 1,3,4).

VII Literaturverzeichnis

(1) H. Schwarz
Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 792 (1978)

(2) K. Levsen und H. Schwarz
Quart. Rev. Mass Spectrom. 2, 77 (1983)

(3) H. Schwarz
Adv. in Mass Spectrom. 10, 13 (1986)

(4) W. J. Bouma, R. H. Nobes und L. Radom
J. Am. Chem. Soc. 104, 2929 (1982)

(5) W. J. Bouma, J. K. MacLeod und L. Radom
J. Am. Chem. Soc. 104, 2930 (1982)

(6) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw und
P. C. Burgers
J. Am. Chem. Soc. 104, 2931 (1982)

(7) L. Radom, W. J. Bouma, R. H. Nobes und B. F. Yates
Pure Appl. Chem. 56, 1831 (1984)

(8) H. Schwarz
Nachr. Chem. Tech. Lab. 31, 451 (1983)

(9) M. A. Baldwin in
Mass Spectrometry, Specialist Periodical Reports
Vol. 8; Ed. M. E. Rose, Royal Society of Chemistry,
London 1985

(10) J. Emsley und D. Hall
The Chemistry of Phosphorus
Harper & Row Ltd., London 1976

(11) W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter und K. H. Büchel
Industrielle Anorganische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1984

(12) D. F. Toy
Phosphorus Chemistry in Everyday Living
Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1976

(13) M. Halmann
J. Chem. Soc. 1962, 3270

(14) Y. Wada und R. W. Kiser
J. Phys. Chem. 68, 2290 (1964)

(15) G. M. Bogolyubov, N. N. Grishin und A. A. Petrov
J. Gen. Chem USSR 39, 1772 (1969)

(16) R. G. Gillis und G. L. Long
Org. Mass Spectrom. 2, 1315 (1969)

(17) R. G. Kostyanovsky und V. G. Plekhanov
Org. Mass Spectrom. 6, 1183 (1972)

(18) K.-P. Wanczek und Z.-Ch. Profous
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 17, 23 (1975)

(19) R. G. Kostanovsky, A. P. Pleshkova, V.N. Voznesensky, und Y.I. Elnatanov
Org. Mass Spectrom. 11, 237 (1976)

(20) S. Safe und O. Hutzinger
Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants
CRC Press, Cleveland 1973

(21) H. Keck und W. Kuchen
Phosphorus Sulfur 14, 225 (1983)

(22) P. Haake und P. S. Ossip
Tetrahedron 24, 565 (1968)

(23) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und
G. R. Lester
Metastable Ions
Elsevier, Amsterdam 1973

(24) K. Levsen und H. Schwarz
Angew. Chem. 88, 589 (1976)

(25) K. Levsen
Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry
Verlag Chemie, Weinheim 1978

(26) J. L. Holmes
Org. Mass Spectrom. 20, 169 (1985)

(27) Pure Appl. Chem. 50, 65 (1978)

(28) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig
und H. Eyring
Proc. Natl. Akad. Sci. U. S., 38, 667 (1952)

(29) R. D. Bowen, D. H. Williams und H. Schwarz
Angew. Chem. 91, 484 (1979)

(30) U. P. Schlunegger
in Topics in Current Chemistry 95, 49 (1982)

(31) J. L. Holmes und J. K. Terlouw
Org. Mass Spectrom. 15, 383 (1980)

(32) F. W. McLafferty, P. F. Bente III, R. Kornfeld,
Shih-Chuan Tsai und I. Howe
J. Am. Chem. Soc. 95, 2120 (1973)

(33) F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente III, Shih-Chuan Tsai und H. D. R. Schuddemage
J. Am. Chem. Soc. 95, 3886 (1973)

(34) J. A. Laramèe, D. Cameron und R. G. Cooks
J. Am. Chem. Soc. 103, 12 (1981)

(35) P. O. Danis, C. Wesdemiotis und F. W. McLafferty
J. Am. Chem. Soc. 105, 7454 (1983)

(36) P. O. Danis, R. Feng und F. W. McLafferty
Anal. Chem. 58, 348 (1986)

(37) P. O. Danis, R. Feng und F. W. McLafferty
Anal. Chem. 58, 355 (1986)

(38) J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw und C. E. C. A. Hop
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 68, 249 (1986)

(39) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, Th. Weiske und H. Schwarz
Chimia 40, 357 (1986)

(40) B. van Baar, Th. Weiske, J. K. Terlouw und H. Schwarz
Angew. Chem. 98, 275 (1986)

(41) B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, Th. Weiske und H. Schwarz
Angew. Chem. 98, 834 (1986)

(42) J. M. Buschek, J. L. Holmes und F. P. Lossing
Org. Mass Spectrom. 21, 729, (1986)

(43) H. Kienitz
Massenspektrometrie
Verlag Chemie, Weinheim 1968

(44) R. W. Kiser
Introduction to Mass Spectrometry and Its Application
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1965

(45) J. R. Chapman
Practical Organic Mass Spectrometry
Wiley-Interscience, New York 1985

(46) H. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Thieme Verlag, Stuttgart 1984

(47) R. K. Boyd und J. H. Beynon
Org. Mass Spectrom. 12, 163 (1977)

(48) D. S. Millington und J. A. Smith
Org. Mass Spectrom. 12, 264 (1977)

(49) A. P. Bruins, K. R. Jennings und S. Evans
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 26, 395 (1978)

(50) M. J. Lacey und C. G. Macdonald
Org. Mass Spectrom. 14, 465 (1979)

(51) U. P. Schlunegger
Angew. Chem. 87, 731 (1975)

(52) L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier
Organic Phosphorus Compounds Bd. 4, S. 31
Wiley-Interscience, New York 1972

(53) G. M. Bogolyubov, N. N. Grishin und A. A. Petrov
J. Gen. Chem. USSR 41, 817 (1971)

(54) G. V. Fridlyanskii, V. A. Pavlenko, B. A. Vinogradov,
N. N. Grishin, G. M. Bogolyubov und A. A. Petrov
J. Gen. Chem. USSR 41, 1714 (1971)

(55) I. Granoth in Topics in Phosphorus Chemistry
Vol.8, 41
Wiley-Interscience, New York 1976

(56) D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks
J. Am. Chem. Soc. 90, 966 (1968)

(57) H. Keck und W. Kuchen
Phosphorus Sulfur 4, 173 (1978)

(58) T. R. B. Jones, J. M. Miller und M. Fild
Org. Mass. Spectrom. 12, 317 (1977)

(59) R. C. Dobby, L. F. Doty und R. G. Cavell
J. Am. Chem. Soc. 90, 2015 (1968)

(60) L. A. Hamilton, P. S. Landis in G. M. Kosolapoff,
L. Maier
Organic Phosphorus Compounds, Vol.4,
Wiley-Interscience, New York 1972

(61) G. Peters
J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960)

(62) L. Maier in M. Grayson, E. J. Griffith
Topics in Phosphorus Chemistry Vol.2
Interscience Publishers Inc., New York 1965

(63) R. G. Cavell und H. J. Emeléus
J. Chem. Soc. 1964, 5825

(64) A. B. Burg und K. Gosling
J. Am. Chem. Soc. 87, 2113 (1965)

(65) C. Wentrup
Reaktive Zwischenstufen
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979

(66) S. Hammerum
Acta Chem. Scand. B 38, 707 (1984)

(67) Die MNDO-Rechnungen wurden von Herrn W. Kückelhaus, Universität Düsseldorf, mit dem Programm MNDOC, W. Thiel, Modified Neglect of Diatomic Overlap with Electron Correlation (TR 445-Version), QCPE-NR. 438, durchgeführt.

(68) Y. Apeloig, M. Karni, B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt und H. Schwarz
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 59, 21 (1984)

(69) D. E. C. Corbridge
Phosphorus
Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1980

(70) H. Keck, W. Kuchen, W. Kückelhaus, S. Kühlborn und J. K. Terlouw
Phosphorus Sulfur, im Druck

(71) P. W. Schenk und B. Leutner
Angew. Chem. 78, 942 (1966)

(72) E. Keller
Programm Schakal, Universität Freiburg

(73) H. F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt
Chem. Ber. 102, 3230 (1969)

(74) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz
Angew. Chem. 87, 714 (1975)

(75) A. M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen und W. Hönle
Z. Naturforsch. 41b, 629 (1986)

(76) E. Santoro
Org. Mass Spectrom. 7, 589 (1973)

(77) H. I. Kenttamaa und R. G. Cooks
J. Am. Chem. Soc. 107, 1881 (1985)

(78) R. V. Hodges, T. J. McDonnell und J. L. Beauchamp
J. Am. Chem. Soc. 102, 1327 (1980)

(79) R. Shabana, A. A. El-Kateb und F. H. Osman
Chemistry and Industry 1984, 553

(80) G. Hilgetag und H. Teichmann
Angew. Chem. 77, 1001 (1965)

(81) R. G. Cooks und A. F. Gerrad
J. Chem. Soc. 1968 B, 1327

(82) W. Steurbaut, N. De Kimpe, L. Schreyen und
W. Dejonckheere
Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 65 (1977)

(83) W. Gerrard und R. Hudson in G. M. Kosollapoff,
L. Maier:
Organic Phosphorus Compounds, Vol. 5,
Wiley-Interscience, New York 1973

(84) L. Almasi in A. Senning
Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Vol. 1
M. Dekker Inc., New York 1971

(85) J. C. Traeger
Org. Mass Spectrom. 19, 514 (1984)

(86) F. W. McLafferty
Tandem Mass Spectrometry
Wiley Interscience, New York 1983

(87) M. Halmann und Y. Klein
Advances in Mass Spectrometry
Vol. 3, 1966, S. 267

(88) G. L. Kenyon, D. H. Eargle Jr. und Ch. W. Koch
J. Org. Chem. 41, 2417 (1976)

(89) H.Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams
Mass Spectrometry of Organic Compounds
Holden-Day, San Francisco 1967

(90) E. Weger, K. Levsen, I. Ruppert, P. C. Burgers und
J. K. Terlouw
Org. Mass Spectrom. 18, 327 (1983)

(91) R. G. Kostyanovski, V. G. Plekhanov, Yu. I. Elnatanov
L. M. Zagurskaya und V. N. Voznesensky
Org. Mass Spectrom. 6, 1199 (1972)

(92) M. W. Schmidt und M. S. Gordon
J. Am. Chem. Soc. 107, 1922 (1985)

(93) Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press 57th Edition, 1966-1977

(94) F. M. Benoit, A. G. Harrison und F. P. Lossing
Org. Mass Spectrom. 12, 78 (1977)

(95) H. Halim, H. Schwarz, J. K. Terlouw und K. Levsen
Org. Mass Spectrom. 18, 147 (1983)

(96) D. H. Williams und I. Howe
Principles of Organic Mass Spectrometry
McGraw-Hill, London 1972

(97) M. Karni und A. Mandelbaum
Org. Mass. Spectrom. 15, 53 (1980)

(98) H. Keck, W. Kuchen und S. Kühlborn
Phosphorus Sulfur 24, 343 (1985)

(99) H. Budzikiewicz und Z. Pelah
Monatsh. Chem. 96, 1739 (1965)

(100) H. Budzikiewicz
Massenspektrometrie
Verlag Chemie, Weinheim 1972

(101) J. Seibl
Massenspektrometrie
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M 1974

(102) N. H. Leon
Org. Mass Spectrom. 6 407 (1972)

(103) W. H. McFadden, R. M. Seifert und J. Wasserman
Anal. Chem. 37, 560 (1965)

(104) A. Ohno, Y. Ohnishi, T. Koizumi und G. Tsuchihashi
Tetrahedron Letters 37, 4031 (1968)

(105) A. Ohno, T. Koizumi, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi
Org. Mass Spectrom. 3, 261 (1970)

(106) G. W. Wood und B. T. Kiremire
Org. Mass Spectrom. 14, 596 (1979)

(107) W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten
Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962)

(108) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten
Chem. Ber. 96, 1733 (1963)

(109) W. Kuchen und H. Meyer
Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 71, (1964)

(110) W. Kuchen und B. Knop
Chem. Ber. 99, 1663 (1966)

(111) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie, Bd. 12/2 S. 22
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(112) F. N. Hooge und P. J. Christen
Rec. Trav. Chem. 77, 911 (1958)

(113) V. D. Akamsin und N. I. Rizpolozhenskii
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 493
C.A. 65, 5480b (1966)

(114) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie Bd. 12/1 S. 212
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(115) R. Appel und R. Milker
Chem. Ber. 107, 2658 (1974)

(116) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie Bd. 12/2 S. 624
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(117) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie Bd. 12/2 S. 84
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(118) F. Hein und H. Hecker
Chem. Ber. 93, 1339 (1960)

(119) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie Bd. 12/1 S. 140
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(120) K. Sasse in Houben-Weyl
Methoden der Org. Chemie Bd. 12/1 S. 33
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(121) I. Ya. Kuramshin, A. A. Muratova, É. G. Yarkova,
A. A. Musina, F. Kh. Izmailova und A. N. Pudovik
J. Gen. Chem. USSR 43, 1446 (1973)

(122) T. A. Mastryukova, M. Orlov, L. S. Butorina, E. I. Matrosov, T. M. Shcherbina und M. I. Kabachnik J. Gen. Chem. USSR 44, 963 (1974)

(123) T. A. Mastryukova, R. M. Kalyanova, G. K. Genkina, T. M. Shcherbina, V. A. Svoren' und M. I. Kabachnik J. Gen. Chem. USSR 47, 2479 (1977)

(124) K. Sasse in Houben-Weyl Methoden der Org. Chemie, Bd. 12/1 S. 280 G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(125) G. M. Kosolapoff und L. Maier Organic Phosphorus Compounds Bd. 6 Wiley-Interscience, New York 1972

VIII Spektrenanhang

1 EI-Massenspektren

Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne Probenheizung vermessen. Es sind jeweils die Intensitäten in % bezogen auf den Basispeak (rel. Int.) angegeben.

Trimethylphosphansulfid 1a

41 (6.2), 44 (4.9), 45 (13.6), 46 (2.5), 47 (8.6), 49 (2.5), 57 (7.4), 58 (2.5), 59 (8.4), 61 (9.9), 63 (7.4), 65 (29.6), 73 (3.7), 75 (34.6), 76 (3.7), 77 (4.9), 78 (4.9), 93 (69.1), 94 (2.5), 95 (3.7), 108 (100.0), 109 (4.9), 110 (6.2).

Triethylphosphansulfid 1b

40 (2.0), 41 (3.4), 45 (4.4), 55 (3.0), 57 (8.8), 58 (3.7), 59 (10.1), 60 (3.0), 61 (10.1), 62 (3.0), 63 (15.9), 64 (6.8), 65 (25.0), 66 (8.1), 75 (3.4), 79 (2.0), 89 (2.7), 92 (4.7), 93 (24.7), 94 (100.0), 95 (4.4), 96 (5.4), 121 (12.5), 122 (54.7), 123 (3.7), 124 (3.0), 149 (2.0), 150 (14.5), 151 (4.7), 152 (3.0).

Tripropylphosphansulfid 1c

39 (3.4), 40 (2.1), 41 (15.8), 43 (27.3), 45 (3.6), 47 (2.9), 61 (2.3), 62 (2.1), 63 (6.2), 64 (3.6), 65 (8.6), 66 (8.3), 72 (2.1), 73 (10.1), 74 (5.2), 75 (3.1), 79 (3.4), 80 (8.1), 107 (6.2), 108 (100.0), 109 (5.2), 110 (4.9), 149 (4.4), 150 (30.1), 151 (2.9), 152 (1.6), 192 (24.4), 193 (3.1).

Tributylphosphansulfid 1d

41 (14.9), 43 (13.4), 44 (2.6), 55 (16.0), 56 (4.6), 57 (22.2), 58 (5.2), 59 (3.1), 61 (5.2), 62 (3.6), 63 (5.2), 65 (4.6), 66 (2.6), 76 (3.6), 79 (6.7), 80 (16.0), 87 (13.4), 88 (2.6), 94 (5.2), 120 (3.1), 121 (2.6), 122 (100.0), 123 (9.3), 124 (5.7), 136 (6.2), 177 (7.2), 178 (47.9), 179 (5.7), 180 (2.6), 205 (3.6), 234 (23.7), 235 (4.1).

Diethylthiophosphinigsäureethylester 2a

34 (4.9), 47 (2.3), 57 (8.3), 58 (4.5), 59 (8.7), 60 (2.7), 61 (8.0), 62 (5.3), 63 (12.1), 64 (4.2), 65 (45.8), 66 (3.0), 67 (1.5), 79 (2.7), 87 (3.4), 90 (3.0), 92 (3.0), 93 (78.4), 94 (52.7), 95 (3.8), 96 (1.9), 121 (100.0), 122 (52.3), 123 (4.9), 124 (1.9), 150 (61.0), 151 (3.4), 152 (2.3).

Diethylthiophosphinigsäurepropylester 2b

41 (5.0), 43 (5.0), 48 (2.5), 59 (3.8), 61 (6.3), 63 (5.0), 64 (2.5), 65 (11.3), 66 (7.5), 73 (2.5), 76 (3.8), 79 (2.5), 80 (8.8), 92 (3.8), 93 (16.3), 94 (100.0), 95 (3.8), 96 (5.0), 108 (7.5), 109 (5.0), 121 (7.5), 122 (60.0), 123 (3.8), 124 (2.5), 135 (2.5), 136 (6.3), 137 (7.5), ,139 (3.8), 164 (48.8), 165 (5.0), 166 (2.5).

Diethylphosphansulfid 3a

40 (2.2), 45 (6.5), 47 (2.2), 48 (2.2), 57 (11.6), 58 (6.5), 59 (9.4), 60 (15.2), 61 (10.1), 62 (2.9), 63 (23.2.), 64 (27.5), 65 (43.5), 66 (53.6), 67 (2.9), 68 (2.9), 89 (2.2), 92 (5.8), 93 (19.6), 94 (84.1), 95 (3.6), 96 (4.3), 121 (2.2), 122 (100.0), 123 (6.5), 124 (5.8).

Dipropylphosphansulfid 3b

40 (15.0), 41 (45.0), 42 (7.5), 43 (90.0), 45 (15.0), 63 (17.5), 64 (20.0), 65 (20.0), 66 (47.5), 73 (17.5), 74 (27.5), 78 (15.0), 79 (7.5), 80 (17.5), 107 (7.5), 108 (100.0); 109 (7.5), 110 (7.5), 150 (75.0), 151 (7.5), 152, (5.0).

Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester 4

45 (2.9), 47 (10.4), 62 (2.3), 63 (14.3), 64 (2.3), 77 (2.3), 79 (8.6), 80 (2.3), 93 (100.0), 94 (2.9), 95 (1.1), 109 (2.9), 110 (1.1), 111 (3.0),125 (14.4), 126 (39.1), 127 (2.3), 128 (2.3), 156 (58.7), 157 (2.9), 158 (3.5).

Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester 5

45 (3.4), 47 (17.7), 62 (23.7), 63 (22.2), 64 (4.8), 65 (2.0), 79 (4.6), 93 (79.8), 94 (2.6), 95 (11.4), 96 (21.1), 126 (100.0), 127 (3.7), 128 (5.4).

Triethylphosphanoxid 6b

47 (10.9), 48 (13.0), 49 (28.0), 50 (2.2), 57 (2.8), 59 (3.4), 61 (10.6), 63 (3.4), 75 (3.7), 76 (7.8), 77 (72.7), 78 (64.9), 79 (2.2), 105 (85.4), 106 (100.0), 107 (5.3), 133 (3.4), 134 (26.7), 135 (2.5).

Tripropylphosphanoxid 6c

39 (11.7), 40 (9.7), 41 (42.7), 42 (7.8), 43 (41.7), 45 (6.8), 47 (13.6), 48 (3.9), 49 (13.6), 63 (42.7), 64 (26.2), 72 (3.9), 73 (19.4), 75 (5.8), 76 (3.9), 77 (3.5), 78 (82.5), 89 (3.8), 91 (10.7), 92 (70.9), 93 (3.9), 106 (100.0), 107 (6.8), 108 (4.9), 109 (3.9), 119 (13.6), 120 (12.6), 133 (42.7), 134 (85.4), 135 (7.8), 161 (43.7), 162 (4.9), 175 (2.9), 176 (17.5), 177 (2.9).

Tributylphosphanoxid 6d

40 (12.5), 41 (26.4), 42 (4.2), 43 (6.9), 44 (5.6), 47 (5.6), 49 (8.3), 53 (5.6), 55 (36.1), 56 (6.9), 57 (8.3), 61 (4.2), 62 (4.2), 63 (40.3), 64 (11.1), 75 (4.2), 76 (4.2), 77 (8.3), 78 (73.6), 79 (4.2), 87 (5.6), 90 (4.2), 91 (4.2), 92 (100.0), 93 (4.2), 104 (4.2), 105 (9.7), 106 (6.9), 107 (4.2), 118 (4.2), 119 (2.8). 120 (43.1), 121 (4.2), 131 (2.8), 132 (2.8), 133 (8.3), 134 (33.3), 135 (4.2), 147 (23.6), 148 (4.2), 161 (20.8), 162 (23.6), 163 (4.2), 176 (9.7), 187 (4.2), 189 (38.9), 190 (5.6), 203 (2.8), 217 (4.2), 218 (16.7), 219 (4.2).

Trimethylphosphan 7a

Probentemperatur: 40°C

41 (11.4), 44 (6.8), 45 (36.4), 46 (6.8), 47 (11.4), 48 (1.7), 56 (4.5), 57 (25.0), 58 (11.4), 59 (68.2), 60 (6.8), 61 (100.0), 62 (4.5), 73 (4.5), 75 (22.7), 76 (70.5), 77 (2.3).

Triethylphosphan 7b

40 (5.6), 41 (11.2), 43 (5.6), 44 (2.4), 45 (13.6), 47 (5.6), 55 (11.2), 57 (27.2), 58 (12.0), 59 (31.2), 60 (8.0), 61 (58.4), 62 (100.0), 63 (3.2), 73 (3.2), 75 (14.4), 89 (8.0), 90 (78.4), 91 (4.8), 103 (20.0), 117 (5.6), 118 (41.6), 119 (4.0).

Tripropylphosphan 7c

39 (15.6), 40 (16.5); 41 (64.2), 42 (12.8), 43 (37.6), 44 (9.2), 45 (22.0), 46 (6.4), 47 (25.7), 48 (29.49), 49 (10.1), 55 (11.9), 57 (11.9), 59 (11.9), 60 (1.8), 61 (22.9), 62 (79.8), 63 (3.7), 69 (5.5), 71 (6.4), 73 (12.8), 74 (7.3), 75 (28.4), 76 (73.4), 77 (9.2), 78 (0.9), 89 (9.2), 90 (100.0), 91 (6.4), 103 (14.7), 104 (15.6), 117 (18.3), 118 (74.3), 119

(6.4), 131 (6.4), 132 (5.5), 145 (37.6), 146 (4.6), 159 (3.7), 160 (38.5), 161 (4.6).

Tributylphosphan 7d

41 (20.7), 43 (5.2), 45 (4.3), 46 (1.3), 47 (6.0), 48 (5.2), 55 (19.0), 57 (6.0), 59 (8.6), 61 (25.9), 62 (61.2), 73 (3.4), 74 (3.4), 75 (6.0), 76 (100.0), 77 (4.3), 87 (2.6), 88 (2.6), 89 (12.1), 90 (3.4), 103 (6.9), 104 (38.8), 105 (4.3), 117 (6.0), 118 (32.8), 119 (2.6), 131 (18.1), 132 (2.6), 145 (5.2), 146 (25.0), 147 (3.4), 160 (10.3), 173 (37.1), 174 (5.2), 201 (4.3), 202 (21.6), 203 (3.4).

Diethyldithiophosphinsäuremethylester 8a

41 (3.7), 45 (12.8), 46 (3.2), 47 (9.6), 49 (2.3), 55 (2.3), 57 (11.4), 58 (4.6), 59 (10.0), 60 (2.7), 61 (9.6), 63 (78.5), 64 (11.9), 65 (36.1), 66 (4.6), 75 (4.6), 77 (3.7), 78 (4.6), 79 (24.2), 87 (3.7), 89 (2.3), 91 (4.1), 92 (33.3), 93 (28.8), 94 (40.6), 95 (2.7), 96 (3.2), 97 (3.2), 107 (11.4), 110 (6.4), 111 (43.8), 112 (13.2), 113 (4.6), 121 (36.1), 122 (18.7), 123 (3.2), 125 (6.8), 139 (6.8), 140 (69.4), 141 (5.0), 142 (6.8), 153 (2.3), 168 (100.0), 169 (7.8), 170 (10.0).

Diethyldithiophosphinsäureethylester 8b

45 (7.0), 47 (3.8), 55 (2.5), 57 (8.2), 58 (4.4), 59 (12.7), 60 (3.8), 61 (21.5), 63 (60.8), 64 (12.0), 65 (45.6), 66 (7.0), 79 (3.8), 87 (2.5), 89 (6.3), 91 (5.1), 92 (25.3), 93 (37.3), 94 (100.0), 95 (5.1), 96 (7.6), 97 (19.0), 98 (5.1), 121 (34.2), 122 (60.1), 123 (5.7), 124 (3.2), 125 (43.7), 126 (66.5), 127 (7.6), 128 (7.0), 153 (10.8), 154 (69.6), 155 (6.3), 156 (6.3), 182 (69.6), 183 (6.3), 184 (7.6).

Diethyldithiophosphinsäurepropylester 8c

41 (17.0), 43 (17.6), 45 (5.7), 47 (3.8), 57 (4.4), 58 (3.1), 59 (5.7),61 (9.4), 63 (30.2), 64 (6.3), 65 (28.3), 66 (3.8), 79 (2.5), 89 (3.1), 91 (2.5), 92 (17.0), 93 (21.49), 94 (53.5), 95 (3.1), 96 (5.0), 97 (11.9), 98 (5.0), 107 (3.8), 121 (23.9), 122 (28.3), 123 (3.1), 125 (17.0), 126 (100.0), 127 (6.9), 128 (10.1), 153 (3.8), 154 (58.5), 155 (6.3), 156 (6.9), 196 (30.8), 197 (3.8), 198 (3.1).

Diethyldithiophosphinsäurebutylester 8d

Probentemperatur: 30°C

41 (12.7), 43 (2.5), 45 (4.2), 47 (4.2), 55 (6.3), 57 (8.0), 59 (5.5), 61 (8.4), 63 (22.4), 64 (4.6), 65 (24.1), 66 (2.1), 79 (2.5), 89 (5.5), 91 (2.1), 92 (15.2), 93 (18.6), 94 (48.1), 95 (2.5), 96 (3.0), 97 (9.3), 98 (4.2), 121 (29.1), 122 (29.5), 123 (5.5), 125 (13.1), 126 (100.0), 127 (9.3), 128 (10.5), 153 (5.1), 154 (61.6), 155 (27.0), 156 (7.2), 157 (3.0), 210 (15.2), 211 (1.7), 212 (1.7).

Diethylthiophosphinsäure-(O)-methylester 9a

45 (4.3), 47 (11.6), 49 (2.5), 57 (5.4), 58 (2.2), 59 (5.1), 61 (5.4),62 (9.8), 63 (50.7), 64 (8.0), 65 (13.4), 66 (2.9), 77 (4.0), 79 (3.3), 91 (12.0), 92 (13.0), 93 (6.9), 94 (25.7), 95 (76.1), 96 (36.6), 97 (5.1), 98 (2.2), 121 (4.3), 122 (2.5), 123 (26.1), 124 (100.0), 125 (5.8), 126 (5.8), 152 (75.4), 153 (5.8), 154 (4.3).

Diethylthiophosphinsäure-(O)-ethylester 9b

45 (6.4), 47 (8.9), 48 (6.1), 49 (18.2), 57 (4.6), 58 (2.5), 59 (6.1), 61 (8.9), 63 (25.7), 64 (5.4), 65 (16.1), 66 (4.3), 75 (2.9), 76 (4.3), 77 (18.2), 78 (2.9), 80 (8.6), 81 (38.6),

82 (12.9), 92 (8.9), 93 (14.3), 94 (100.0), 95 (5.0), 96 (5.0), 105 (16.1), 108 (3.6), 109 (61.4), 110 (34.6), 111 (4.6), 112 (2.1), 121 (17.5), 122 (42.5), 123 (3.6), 124 (2.5), 137 (5.0), 138 (45.7), 139 (4.3), 140 (3.2), 166 (76.8), 167 (6.4), 168 (4.6).

Diethylthiophosphinsäure-(O)-propylester 9c

40 (4.5), 41 (19.1), 42 (3.6), 43 (20.9), 45 (3.6), 47 (6.4), 48 (4.5), 49 (13.6), 59 (7.3), 61 (9.1), 63 (22.7), 64 (6.4), 65 (22.7), 75 (2.7), 76 (2.7), 77 (20.0), 78 (4.5), 80 (7.3), 81 (24.5), 82 (17.3), 92 (9.1), 93 (17.3), 94 (50.0), 95 (3.6), 96 (3.6), 105 (27.3), 106 (2.7), 107 (4.5), 109 (35.5), 110 (72.7), 111 (27.3), 112 (5.5), 121 (48.2), 122 (58.2), 123 (6.4), 124 (4.5), 137 (2.7), 138 (6.4), 139 (100.0), 140 (6.4), 141 (6.4), 151 (2.7), 152 (3.6), 180 (60.9), 181 (6.4), 182 (3.6).

Diethylthiophosphinsäure-(O)-butylester 9d

41 (10.4), 47 (2.4), 49 (5.7), 55 (2.8), 56 (2.4), 57 (4.2), 59 (2.4), 61 (3.8), 63 (8.5), 64 (2.4), 65 (10.4), 77 (9.9), 78 (2.8), 80 (2.8), 81 (8.5), 82 (7.1), 92 (3.8), 93 (9.0), 94 (23.1), 105 (13.7); 107 (2.8), 109 (12.7), 110 (24.1), 111 (15.1), 121 (24.1), 122 (9.9), 123 (2.4), 138 (3.3), 139 (100.0), 140 (6.6), 141 (5.7), 194 (19.3), 195 (2.8), 196 (1.4).

Diethylthiophosphinsäure-S-methylester 10a

40 (16.5), 45 (16.5), 46 (6.3), 47 (59.5), 48 (22.8), 49 (40.5), 61 (12.7), 63 (12.7), 75 (10.1), 76 (16.5), 77 (72.2), 78 (45.6), 95 (87.3), 105 (70.9), 106 (82.3), 109 (21.5), 123

(100.0), 124 (94.9), 125 (8.9), 152 (70.9), 153 (6.3), 154 (5.1).

Diethylthiophosphinsäure-S-ethylester 10b

45 (4.9), 47 (14.1), 48 (10.4), 49 (22.7), 57 (2.5), 58 (3.1), 59 (6.1), 60 (2.5), 61 (10.4), 63 (14.7), 65 (4.9), 75 (3.7), 76 (7.4), 77 (36.2), 78 (49.7), 80 (8.0), 81 (26.4), 82 (4.9), 89 (2.5), 93 (8.0), 94 (3.1), 105 (33.7), 106 (100.0), 107 (8.0), 109 (91.4), 110 (45.4), 111 (6.1), 112 (2.5), 121 (2.5), 122 (2.5), 137 (14.1), 138 (50.3), 139 (4.3), 140 (3.1), 166 (27.0), 167 (3.1), 168 (2.5).

Diethylthiophosphinsäure-S-propylester 10c

41 (21.8), 43 (23.4), 45 (5.6), 47 (10.5), 48 (8.1), 49 (23.4), 59 (4.0), 61 (6.5), 63 (9.7), 65 (3.2), 75 (3.2), 76 (6.5), 77 (31.5), 78 (40.3), 80 (4.0), 81 (17.7), 82 (6.5), 93 (3.2), 94 (2.4), 105 (35.5), 106 (100.0), 107 (8.1), 109 (71.0), 110 (71.8), 111 (9.7), 112 (4.0), 121 (5.6), 122 (2.4), 138 (54.8), 139 (9.7), 140 (4.0), 151 (4.0), 152 (7.3), 180 (14.5), 181 (1.6), 182 (0.8).

Diethylthiophosphinsäure-S-butylester 10d

Probentemperatur: 35°C

41 (32.8), 43 (5.2), 45 (6.9), 47 (14.7), 48 (10.3), 49 (34.5), 55 (12.1), 56 (6.0), 57 (19.0), 59 (6.0), 61 (11.2), 63 (6.9), 77 (27.6), 78 (27.6), 81 (12.1), 82 (6.0), 105 (35.3), 106 (100.0), 107 (10.3), 109 (51.7), 110 (83.6), 111 (13.8), 112 (5.2), 121 (9.5), 124 (5.2), 138 (77.6), 139 (30.2), 140 (6.0), 165 (19.8), 166 (6.0), 194 (25.0), 195 (2.6), 196 (1.7).

2 Massenfeinbestimmungen

m/z 122	$C_4H_{11}PS$	berechnet: 122.03191
gefunden im Spektrum von:		
$Et_3P(S)$		122.03144
$Et_2P(S)H$		122.03144
$Et_2P(S)OPr$		122.03108
$Et_2P(S)SPr$		122.03138

m/z 94	C_2H_7PS	berechnet: 94.00061
gefunden im Spektrum von:		
$Et_3P(S)$		94.00043
$Et_2P(S)H$		94.00043
$Et_2P(S)OPr$		94.00039
$Et_2P(S)SPr$		94.00041

m/z 150	$C_6H_{15}PS$	berechnet: 150.06321
gefunden im Spektrum von:		
$Pr_3P(S)$		150.06301
$Pr_2P(S)H$		150.06302

m/z 108	C_3H_9PS	berechnet: 108.01626
gefunden im Spektrum von:		
$Pr_3P(S)$		108.01611

$Pr_2P(S)H$		108.01611
m/z 126	$C_2H_7PO_2S$	berechnet: 125.99044
gefunden im Spektrum von:		
$(MeO)_3P(S)$		125.99025
$(MeO)_2P(S)H$		125.99020
m/z 134	$C_6H_{15}PO$	berechnet: 134.08605
gefunden im Spektrum von:		
$Et_3P(O)$		134.08599
$Pr_3P(O)$		134.08595
$Bu_3P(O)$		134.08590
m/z 106	$C_4H_{11}PO$	berechnet: 106.05475
gefunden im Spektrum von:		
$Et_2P(O)SPr$		106.05463
$Et_3P(O)$		106.05472
$Pr_3P(O)$		106.05495
m/z 92	C_3H_9PO	berechnet: 92.03910
gefunden im Spektrum von:		
$Pr_3P(O)$		92.03922
$Bu_3P(O)$		92.03929

m/z 78	C_2H_7PO	berechnet: 78.02345
gefunden im Spektrum von:		
$Et_2P(O)SPr$		78.02338
$Et_3P(O)$		78.02335
$Pr_3P(O)$		78.02351
$Bu_3P(O)$		78.02361

m/z 118	$C_6H_{15}P$	berechnet: 118.09114
gefunden im Spektrum von:		
Et_3P		118.09122
Pr_3P		118.09128
Bu_3P		118.09133

m/z 90	$C_4H_{11}P$	berechnet: 90.05984
gefunden im Spektrum von:		
Et_3P		90.05945
Pr_3P		90.05951

m/z 76	C_3H_9P	berechnet: 76.04419
gefunden im Spektrum von:		
Me_3P		76.04401
Pr_3P		76.04395
Bu_3P		76.04398

m/z 62	C_2H_7P	berechnet: 62.02854
gefunden im Spektrum von:		
Et_3P		62.02820
Pr_3P		62.02831
Bu_3P		62.02818

3 Verzeichnis der Verbindungen

1 : $R_3P(S)$

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

2 : $(C_2H_5)_2PSR$

	a	b
R	C_2H_5	C_3H_7

3 : $R_2HP(S)$

	a	b
R	C_2H_5	C_3H_7

4 : $(CH_3O)_3P(S)$

5 : $(CH_3O)_2HP(S)$

6 : $R_3P(O)$

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

7 : R_3P

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

8 : $(C_2H_5)_2P(S)SR$

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

9 : $(C_2H_5)_2P(S)OR$

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

10 : $(C_2H_5)_2P(O)SR$

	a	b	c	d
R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9

4 Verwendete Abkürzungen

EI	Elektronenstoßionisation
CA-Spektren	Stoßaktivierungsmassenspektren
MI-Spektren	"metastable ion" - Spektren
NR-Spektren	Neutralisations-Reionisationsmassenspektren
QET	Quasi-Gleichgewichtstheorie
$\%\Sigma_{35}$	relativer Anteil am Totalionenstrom

Me	$-CH_3$
Et	$-CH_2-CH_3$
Pr	$-CH_2-CH_2-CH_3$
Bu	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$
Amyl	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Ph	

Für die freundliche Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin.

Herr W. Kückelhaus führte die MNDO-Rechnungen durch, wofür ich ihm danke.

Die Neutralisations-Reionisationsmassenspektren und zahlreiche Reproduktionsmessungen wurden im Arbeitskreis von Dr. J. K. Terlouw, Institut für Analytische Chemie der Universität Utrecht, aufgenommen. Ich möchte ihm an dieser Stelle herzlich danken.

Mein Dank gilt ferner Herrn R. Bürgel für Hilfe bei Messungen und präparativen Arbeiten.

Herrn P. Behm sei für die Aufnahme der NMR-Spektren gedankt.

Lebenslauf

15.9.1956	Geboren in Berlin als Tochter des Dipl. Ing. Helmut Heinz und der chem. - techn. Assistentin Anneliese Heinz geb. Raabe
seit 14.9.1984	Verheiratet mit dem Diplom-Biologen Hans-Joachim Kühlborn
1963-1969	Paul-Klee-Grundschule in Berlin-Tempelhof
1969-1970	Tannenberg-Oberschule (Gymnasium) in Berlin-Steglitz
1970-1072	Georg-Büchner-Gymnasium in Bad Vilbel
1972-1975	Albert-Einstein-Gymnasium in Kaarst
ab WS 75/76	Chemie-Studium an der Universität Düsseldorf
Feb. 1979	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Apr. 1982	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Jan. 1983	Nach Anfertigung der Diplomarbeit Aushändigung des Diploms
seit Feb. 1983	Anfertigung dieser Dissertation im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
seit Dez. 1983	Wissenschaftliche Angestellte im o. a. Institut

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606